



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS



Grupo de Tamices Moleculares (GTM)  
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP)  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

## **Incorporación de Ti(III) en aluminofosfatos cristalinos y su comportamiento catalítico en reacciones de oxidación selectiva**

Memoria para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas

**Almudena Alfayate Lanza**

Directores:

Prof. Joaquín Pérez Pariente y Dr. Manuel Sánchez Sánchez

Madrid, 2015



*A mi familia*





*Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo*

*(Albert Einstein)*



## Agradecimientos

Para comenzar, quiero agradecer al CSIC la concesión de una beca JAE-Predoc para la realización de esta tesis y la financiación de las estancias en el extranjero. También quisiera agradecer a los Ministerios de Ciencia e Innovación y de Economía y Competitividad la concesión de los proyectos MAT2009-13569 y MAT2012-31127 que han permitido la financiación de este trabajo.

En primer lugar, me gustaría agradecer sinceramente a mis directores, el Profesor Joaquín Pérez Pariente y el Doctor Manuel Sánchez Sánchez todo su tiempo dedicado a la realización de esta tesis buscando siempre un hueco en sus agendas e incluso en sus días de vacaciones, a su apoyo en la preparación de congresos y trabajos y a las largas e interesantes discusiones científicas de los viernes por la tarde. Gracias Joaquín, por haberme dado la oportunidad de trabajar en el laboratorio incluso antes de acabar la carrera, por no perder nunca el optimismo, por ver siempre más allá de unos resultados en un principio un poco desesperanzadores, por no parar de hacerte preguntas y por tratar de transmitirme a todos tu pasión por la ciencia. Gracias Manuel, por haber estado en el despacho de enfrente desde el primer día que pisé el 105 siempre disponible y dispuesto a enseñarme las maravillas de preparar un gel o de analizar unos rayos X. Gracias por transmitirme todo tu conocimiento de ALPOs, que no es poco..., y por tu gran apoyo y ayuda cuando las fechas de entrega se nos echaban encima. Gracias por preocuparte por mi futuro incluso más que yo!

Me gustaría agradecer de una manera muy especial al Profesor Vicente Fernández, quien estableció el verdadero comienzo de esta tesis cuando me dio a conocer el CSIC y me contó que había unas becas de verano. Gracias por ponerme en contacto con Joaquín, después de preguntarme: ¿te gusta la catálisis? y yo, casi sin saber que era algo más que lo que explicaban los libros, responderte con un dudoso sí... Gracias Vicente por abrirme la puerta al verdadero mundo de la catálisis y a las siempre sorprendentes zeolitas, por no dejarte de interesar por los avances del Ti(III) y por supuesto por seguir a todos tus alumnos allá donde vayamos.

También quiero dar las gracias a las personas que en algún momento han contribuido al desarrollo de este trabajo: Me gustaría agradecer al doctor Enrique Sastre y a Marisol Grande su ayuda con la “rebelde” cromatografía de gases. Gracias Quique por echarme una mano con los espectros de masas y por hacernos reír casi todas las mañanas al llegar al ICP. Gracias Marisol por mejorar mis condiciones de reacción y por lograr que tuviera un método de análisis fiable. Ah! y por conservar vivas las violetas en el 105 (un milagro en esa atmósfera...) que dan un toque de color al laboratorio. Gracias, además, al doctor Carlos Márquez por el riguroso trabajo hecho en el infrarrojo y por las buenas ideas en el diseño de nuevos montajes, gracias también por mantener despierto nuestro espíritu más deportivo, aunque durante una época nos volviéramos locos mirando las Kilocalorías en todos los paquetes de galletas. Gracias a

Bea por las síntesis y reacciones que hiciste aquel verano y, sobre todo, por las valoraciones del agua oxigenada (jajaja), y gracias a Rubén también por las síntesis que llevó a cabo. A José Miguel Campos y Marta Iglesias por los análisis de GC-MS hechos en sus equipos, y a Raquel Lucena y José Carlos Conesa por los análisis de EPR y su interpretación.

Me gustaría expresar mi agradecimiento a todo el personal de servicios del ICP desde administración hasta limpieza, pasando por los manitas de mantenimiento. Por supuesto, también tengo que dar muchas gracias a la Unidad de Apoyo. Gracias a Javi, Conchi, Rosa, Elisa, Susana y Mercedes por los numerosos análisis de muestras que han realizado, a veces en un tiempo récord, además de resolver nuestras dudas.

Muchísimas gracias a todos los miembros del GTM por hacer que los compañeros de laboratorio, se convirtieran en compañeros de tupper, de café (o zumo), de celebraciones de cumpleaños, de cenas los viernes, de excursiones, de viajes a lugares cada vez más lejanos, de pilates, de piscina, de inglés y así una infinidad de cosas que los fueron transformando en grandes amigos. Gracias a los que estaban cuando llegué, a los que llegaron más tarde pero ya se han ido y, sobre todo, a los que ahora estáis por ahí haciendo que cada día en el laboratorio sea genial.

Gracias Ana por valorarme tanto (creo que mucho más de lo que deberías, la verdad), por “regalarme” abrazos, por las terapias del 714, por poner en práctica tus cursos de coaching y por conocerme lo suficiente para saber que tienes que sentarte al lado a leer folletos. Gracias por estar siempre tan cerca, porque qué sería de Pon sin Pin! Irene, por fin aquí están, uno de los “principales motivos” por los que hay que escribir la tesis. Gracias por haber sido mi punto de inflexión, propiciado por tu pared llena de post-it, listas de objetivos y calendarios con fechas inamovibles. Gracias por las confesiones de última hora en el croma, por llevarme a casa en un corto pero bien aprovechado viaje y por enseñarme cada día algo nuevo (aunque en alguna ocasión te lo inventes un poquito y yo siempre te crea...) A Tere gracias por ponernos a todos los puntos sobre las íes ;), por tus inagotables ganas de trabajar y por ser mi fiel compañera de viajes y visitas nocturnas a la playa. Gracias a Bea por tu ayuda desinteresada a todo el mundo, por no dejar que se te escape ni una y por llenar siempre los ratos libres con divertidas historias. Gracias a Pilar y Claudia que, aunque llegaron mucho más tarde, se merecen algo más que sólo “gracias punto”. Por vuestra lucha contra viento y marea por la limpieza y el orden en el 105. Además, gracias Pilar por dejarnos aprender de tu experiencia, y gracias Claudia por ser mi compañera de al lado en la recta final haciéndota mucho más llevadera con tu psicología y mucho más divertida con tus interpretaciones y tu sentido del humor. A Victoria gracias por tu ayuda con el papeleo para el depósito de la tesis y a Rosa por ser la primera en saldar las deudas. Javi, gracias por esos momentos en los que permaneces en silencio escuchando discretamente lo que decimos hasta que no puedes aguantar la carcajada y haces que nos riamos aún más, por avisarnos cuando el café está listo y, por supuesto, por traernos

tabletas de chocolate suizo y racionárnoslas para que duren un poco más. Luis, sí... a ti también gracias por avisarnos para el café! gracias por contarnos tus experiencias de cuando eras becario y por no enfadarte con nuestras bromas. Gracias Isa, por ser de tan buena "calidad", por regañarnos con una sonrisa en la cara cuando la llamamos en el TG y por estar siempre disponible cuando te pedimos ayuda, a pesar de que se retrase tu trabajo. A Manuel Díaz y a Nacho, por tener siempre tantas cosas interesantes que contar. Gracias también a las que estaban cuando empecé la tesis, Ana Urdiales y Alicia, quién me echó una mano al principio sin necesidad de pedírselo.

Aunque esté un poco lejos me gustaría dar muchísimas gracias a Raquel por recibirme en el 105 con los brazos abiertos, por enseñarnos tantas cosas de manualidades, interesarte por todos nuestros experimentos y por guiar a los polluelos en ese sendero de la investigación que tanto te gusta, transmitiéndonos tu pasión por las zeolitas. Pero sobre todo, gracias por asentir con la cabeza en todas nuestras charlas y sonreír como si después fuéramos a recibir un Premio Nobel. Gracias también a Isabel Díaz por ser una fuente de energía inagotable capaz de recargar las pilas de todos cada vez que nos visitas y por esas miradas que sé lo que quieren decir: ¿cuándo vas a acabar la tesis? A Ana Belén por ser tan interesante y desde luego, aunque supongo que tú no lo recordarás, gracias por el primer consejo que me diste: pregunta y aprende mucho de toda esta gente, porque saben un montón! También gracias a los que han venido de fuera Eleonora, Cecilia, Ramón, Misa, May y todos los etíopes, por enseñarnos otros modos de trabajar y, sobre todo, otras culturas y formas de vida.

Gracias a todos los compañeros de pasillo, a Vicente por interesarte por nosotros con tanto cariño y por la oportunidad de ir contigo al congreso de Alemania. A Susana, Paloma, Almudena y Raquel, por ser tan divertidas vecina y ex-vecinas de laboratorio. Gracias Susana por tu amplia información de restaurantes chulos y Paloma por tu organización de las casas rurales, aunque todavía tengamos pendiente la de Gredos. Gracias a Ana Serrano, por tus sesiones de reiki, incluso de manera onírica! y por llenar el pasillo de energía positiva. Y gracias a María José Valero, mi compañera de los cursos de doctorado y sin la que no habría podido hacer bien todos los trámites burocráticos de la Universidad y del CSIC, no sabes cuánto te he echado en falta con el papeleo de la tesis!

From my stays abroad I would like to thank Prof. Jiří Čejka for letting me work and learn about catalysis in his lab at the Heyrovsky Institute of Physical Chemistry in Prague. Thanks also to Lenka for showing me the lab and everything I would need, to Pavla and Maryia for being so nice officemates and to Martin for livening the lunch time up. I would like to express my gratitude also to Dr. Wieslaw Roth, who always worried about his "dear children" and made my English improved a ton. También quiero dar las gracias a María y Jose por los buenos momentos que pasamos juntos en Praga y los divertidos viajes por la República Checa y sus alrededores, algún día tendríamos que repetirlo!

Da la mia stanza a la Università degli Studi di Torino sono molto ringraziata la Dott. Gloria Berlier per potere lavorare nel suo laboratorio di spettroscopia, e lei e tutta la sua famiglia per la attenzione prestata dal primo fino l'ultimo giorno. Vorrei ringraziare il Prof. Mario Chiesa, Sara Maurelli e Chiara Novara per potere lavorare anche nel suo laboratorio, per gli analisi di EPR e la sua interpretazione. Grazie a Chiara Deiana, Valentina Crocellà e Valentina Aina per la sua compagnia a l'ore di mangiare.

Gracias también a mis compañeras de baile y a Elena por conseguir que todos los domingos salga de la cama para ir a bailar y evadirnos del resto del mundo. Y a los de grupos, aunque me haya descarriado un poco..., me gusta mucho ver que seguís siendo gente pequeña haciendo cosas pequeñas.

A mis amigos de la universidad, Yhasmin, Ana y Mario por esos momentos en que recordamos la época de la uni y, sobre todo con Mario, nos reímos un montón! A Yhasmin gracias por las tardes en Príncipe Pío después del último examen y por las comidas semanales para ponernos al día, y a Ana gracias por ilusionarte tanto con todas las cosas, por pequeñas que sean.

A mis amigos de toda la vida, especialmente a Silvia, Miriam, Antonio y Manu, gracias por las meriendas y cenas que al principio me dan pereza y luego no quiero que se acaben. Por intentar aprenderos el nombre de mi tesis e incluso conseguirlo! (y al final voy y lo cambio...jajaja) Y porque, aunque esté semanas sin dar señales de vida, sé que siempre estáis al otro lado del teléfono, a partir de ahora os vais a enterar!

Gracias a mi familia por ser como un clan. A mis padres, por una bolsa perfectamente preparada todas las mañanas con rica comida, por un coche dispuesto a llevarme y recogerme en cualquier lugar y porque cuando estaba de estancia, a través de skype, parecía que todos los días cenaba en casa. Y a mis hermanos, por ser mis mejores maestros capaces de enseñarme desde a leer y montar en bici hasta conducir o hablar italiano, a mi hermano por resolver mis problemas informáticos en los momentos críticos y a mi hermana por impedir que la vagancia sea más fuerte que yo.

A Antonio gracias por enseñarme tantas cosas, aunque mi memoria de pez sea incapaz de retener más de una al día..., por azucarar las tardes de los domingos, por hacer que me guste el cine incluso sin palomitas! Y GRACIAS por conseguir que el sol también salga en pleno invierno.

En definitiva, gracias a todos los que, desde que decidí dedicarme a la química, siempre se han alegrado por mí.

Almu







## ÍNDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Materiales zeolíticos.....</b>	<b>8</b>
1.1.1. Zeolitas y zeotipos .....	8
1.1.2. Síntesis hidrotérmica de materiales zeolíticos .....	12
1.1.3. Sustitución isomórfica .....	16
1.1.4. Propiedades y aplicaciones de los materiales zeolíticos .....	18
<b>1.2. Materiales zeolíticos que contienen titanio .....</b>	<b>22</b>
1.2.1. Aplicaciones catalíticas de los materiales zeolíticos que contienen titanio .....	23
1.2.2. Factores que influyen en el diferente comportamiento catalítico de Ti-zeolitas y materiales TAPO .....	27
1.2.3. Descripción estructural de las topologías de los materiales obtenidos en este trabajo .....	30
<b>1.3. Métodos para la mejora del comportamiento catalítico de materiales <math>\text{AlPO}_4</math> dopados con titanio en procesos de oxidación .....</b>	<b>34</b>
1.3.1. Estrategia para alterar el entorno de coordinación de titanio en materiales $\text{AlPO}_4$ .....	35
1.3.2. Estrategia para adaptar las condiciones de reacción a la naturaleza del catalizador.....	42
<b>Bibliografía .....</b>	<b>45</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>55</b>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>59</b>
<b>3.1. Productos químicos empleados.....</b>	<b>63</b>
3.1.1. Síntesis de catalizadores .....	63
3.1.2. Ensayos de actividad catalítica .....	63
3.1.3. Análisis de muestras de reacción.....	64
3.1.3.1. Determinación iodométrica de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	64
3.1.3.2. Calibración del cromatógrafo de gases .....	64
3.1.3.3. Gases para cromatografía.....	64

<b>3.2. Síntesis de los materiales .....</b>	<b>65</b>
3.2.1. Síntesis de AlPO-5, AlPO-11 y AlPO-41 dopados con Ti(III).....	66
3.2.2. Síntesis de Ti(III)APO-5 en presencia de agentes complejantes .....	68
3.2.3. Síntesis de Ti(III)APO-5 disminuyendo el pH del gel de partida.....	69
3.2.4. Síntesis de Ti(III)APO-5 con adición de silicio.....	70
3.2.5. Materiales empleados como referencias .....	72
<b>3.3. Calcinación de los materiales .....</b>	<b>75</b>
<b>3.4. Técnicas de caracterización.....</b>	<b>76</b>
3.4.1. Difracción de rayos X de polvo (DRX) .....	77
3.4.2. Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa (DRUV-vis) ...	80
3.4.3. Análisis termogravimétrico (ATG).....	82
3.4.4. Análisis químico elemental de C, H, N (CHN) .....	83
3.4.5. Análisis elemental de Ti, Si, Al y P: espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES) .....	84
3.4.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	85
3.4.7. Adsorción-desorción de nitrógeno.....	86
3.4.8. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico en estado sólido (MAS-RMN).....	89
3.4.9. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR).....	94
3.4.10. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) .....	96
<b>3.5. Ensayos de actividad catalítica en la oxidación de ciclohexeno .....</b>	<b>98</b>
3.5.1. Extracción del agua de la mezcla CH <sub>3</sub> CN-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % p/p .....	98
3.5.2. Puesta a punto del procedimiento de reacción .....	102
3.5.3. Condiciones de reacción .....	104
3.5.4. Análisis e identificación de reactivos y productos.....	106
3.5.5. Cálculos de conversión y selectividad a los productos de reacción..	109
<b>Bibliografía .....</b>	<b>111</b>
 <b>4. INCORPORACIÓN DE Ti(III) EN MATERIALES CON ESTRUCTURA     AIPO-5 .....</b>	 <b>115</b>
<b>4.1. Introducción .....</b>	<b>118</b>
<b>4.2. Síntesis de los materiales .....</b>	<b>119</b>
<b>4.3. Caracterización de los materiales .....</b>	<b>123</b>
4.3.1. Materiales obtenidos de síntesis .....	123
4.3.2. Materiales calcinados.....	155
4.3.3. Caracterización in situ .....	167

<b>Bibliografía .....</b>	<b>175</b>
<b>5. CATALYTIC ACTIVITY OF Ti(III)APO-5 MATERIALS IN THE OXIDATION OF CYCLOHEXENE .....</b>	<b>179</b>
5.1. Introduction.....	182
5.2. Influence of water on the catalytic activity .....	183
5.2.1. Effect of water concentration in the reaction medium.....	183
5.2.2. Water extraction from the reaction mixture. H <sub>2</sub> O and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> quantification .....	185
5.2.3. Influence of water content in reaction media on the catalytic activity of the reference materials Ti(IV)APO-5 and Ti-beta zeolite .....	189
5.3. Study of the catalytic activity.....	191
5.3.1. Effect of the Ti(III) source and the structure directing agent .....	191
5.3.2. Effect of the Ti(III) content .....	194
5.3.3. Influence of the oxidation state of the titanium source.....	202
5.3.4. Identification of the product 2-cyclohexenyl hydroperoxide .....	206
5.3.4.1. Identification by GC-MS analysis .....	206
5.3.4.2. Identification by ATR-FTIR spectroscopy .....	207
5.3.4.3. Identification by <sup>1</sup> H and <sup>13</sup> C NMR spectroscopies.....	208
<b>Bibliography .....</b>	<b>211</b>
<b>6. ESTRATEGIAS PARA LA ESTABILIZACIÓN DE Ti(III) DURANTE EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN.....</b>	<b>215</b>
6.1. Introducción .....	218
6.2. Síntesis de materiales Ti(III)APO-5 en presencia de agentes complejantes .....	219
6.2.1. Caracterización de los materiales obtenidos de síntesis .....	220
6.3. Síntesis de materiales Ti(III)APO-5 disminuyendo el pH del gel de partida.....	222
6.3.1. Caracterización de los materiales obtenidos de síntesis .....	224
6.3.2. Caracterización de los materiales calcinados .....	234
6.4. Actividad catalítica de los materiales .....	243
<b>Bibliografía .....</b>	<b>246</b>

<b>7. MODIFICACIÓN DEL ENTORNO DE Ti(III) EN EL MATERIAL POR CO-INCORPORACIÓN DE SILICIO .....</b>	<b>249</b>
<b>7.1. Introducción .....</b>	<b>252</b>
<b>7.2. Síntesis de materiales Ti(III)APSO-5 .....</b>	<b>253</b>
7.2.1. Síntesis en medio acuoso .....	253
7.2.2. Síntesis en medio bifásico.....	254
<b>7.3. Caracterización de los materiales .....</b>	<b>256</b>
7.3.1. Materiales sintetizados en medio acuoso .....	257
7.3.2. Materiales sintetizados en medio bifásico .....	270
7.3.3. Materiales calcinados.....	286
<b>7.4. Actividad catalítica de los materiales .....</b>	<b>296</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>300</b>
<b>8. INCORPORACIÓN DE Ti(III) EN MATERIALES MICROPOROSOS AIPO<sub>4</sub> CON ESTRUCTURAS DIFERENTES A AIPO-5 .....</b>	<b>303</b>
<b>8.1. Introducción .....</b>	<b>306</b>
<b>8.2. Síntesis de los materiales .....</b>	<b>306</b>
<b>8.3. Caracterización de los materiales .....</b>	<b>308</b>
8.3.1. Materiales obtenidos de síntesis .....	308
8.3.2. Materiales calcinados.....	318
<b>8.4. Actividad catalítica de los materiales .....</b>	<b>327</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>331</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>335</b>
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>339</b>
<b>ANEXO. Publicaciones derivadas de esta tesis doctoral.....</b>	<b>343</b>

## RESUMEN

En este trabajo se ha desarrollado un procedimiento de síntesis de materiales aluminofosfatos microporosos ( $\text{AlPO}_4$ ) dopados con titanio, denominados materiales TAPO, mediante sustitución isomórfica de los átomos tetraédricos de  $\text{Al(III)}$  por átomos de  $\text{Ti(III)}$ , con el fin de modificar el entorno químico de los centros de titanio resultantes respecto de los presentes en los materiales TAPO convencionales, preparados con  $\text{Ti(IV)}$ , y tratar de mejorar su comportamiento catalítico, asemejándolo al de las Ti-zeolitas en reacciones de oxidación en fase líquida.

Los materiales se han sintetizado utilizando dos fuentes de  $\text{Ti(III)}$ , diferentes contenidos de este heteroátomo y distintos agentes directores de estructura, dando lugar a los denominados  $\text{Ti(III)APO}$ . Se han preparado con varias estructuras, en su mayoría  $\text{AlPO-5}$  (AFI) y en menor medida con estructuras  $\text{AlPO-11}$  (AEL) y  $\text{AlPO-41}$  (AFO).

La caracterización de los materiales obtenidos por tratamiento hidrotérmico de los geles de síntesis preparados bajo atmósfera de nitrógeno, para minimizar la oxidación de  $\text{Ti(III)}$  antes de su incorporación en la estructura, confirma la presencia de estos iones en las muestras, observable, además, a simple vista por el color violeta que presentan. Por otro lado, los resultados de caracterización muestran los cambios provocados en los materiales TAPO por la incorporación de  $\text{Ti(III)}$ , como la diferente morfología de los cristales, la alteración del entorno de los átomos de fósforo o la alta hidratación de los materiales. El análisis de los resultados ha permitido proponer los mecanismos de incorporación de dicho heteroátomo, estando favorecida la formación de entornos  $\text{Ti(OP)}_4$ , por sustitución de átomos aislados de  $\text{Al(III)}$ , que conducen a especies  $\text{Ti-OH}$  y  $\text{P-OH}$ , por oxidación de los átomos de  $\text{Ti(III)}$  en dichos entornos cuando el material se expone al aire. Sin embargo, también pueden formarse especies  $\text{Ti-O-Ti}$  por oxidación parcial de algunos átomos de  $\text{Ti(III)}$  durante el proceso de síntesis. La proporción de ambos mecanismos está, en cierto modo, regulada por el contenido de titanio.

El comportamiento catalítico de los materiales se ha estudiado en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. Se ha observado que la presencia de agua en el medio de reacción reduce considerablemente la actividad catalítica de los materiales  $\text{Ti(III)APO}$ . Este efecto ha llevado a diseñar un procedimiento para la extracción del agua que acompaña al oxidante comercial  $\text{H}_2\text{O}_2$

30 % p/p, mediante un sistema Soxhlet y utilizando tamiz molecular 3A como adsorbente selectivo, que permite eliminar en torno al 90 % del agua. Adicionalmente, se ha desarrollado un método de cuantificación reproducible del agua y del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mediante espectroscopía FTIR. Los estudios de actividad catalítica muestran que los centros de titanio en los materiales Ti(III)APO-5 son más activos que los presentes en los materiales convencionales Ti(IV)APO-5, y los primeros pueden alcanzar valores de conversión de ciclohexeno similares a los de la zeolita Ti-beta bajo condiciones de reacción anhidras. Los materiales Ti(III)APO-5 tienen una alta selectividad hacia los productos de oxidación alílica, siendo el hidroperóxido de 2-ciclohexeno el producto mayoritario.

Adicionalmente, se han diseñado estrategias de síntesis que contribuyan a la estabilización de Ti(III), favoreciendo su incorporación en la red  $\text{AlPO}_4$  en este estado de oxidación. Las síntesis se han llevado a cabo, por un lado, en presencia de urea como agente complejante de Ti(III) y, por otro lado, con adición de HCl para disminuir el pH del gel de partida. Mediante la primera estrategia ha cristalizado la estructura AlPO-15 en lugar de AlPO-5, como se pretendía. La segunda no ha tenido un efecto significativo en la incorporación de Ti(III), pero ha generado materiales con propiedades texturales que permiten obtener una mayor conversión de ciclohexeno.

Por otra parte, para provocar una alteración adicional en el entorno de coordinación de titanio a la vez que se modifica el grado de hidrofiliidad del material, junto a la fuente de Ti(III) se ha adicionado una de silicio. La preparación de estos geles de síntesis se ha realizado en medio acuoso y en medio bifásico, haciendo uso de las estrategias de síntesis de materiales SAPO. La presencia de silicio induce la incorporación de Ti(III) en sitios aislados de Al(III) y, además, se forman algunos enlaces Ti–O–Si, sin embargo, no hay indicios de la existencia de entornos  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ . Esta estrategia de síntesis ha dado lugar a la generación de centros de titanio con una mayor actividad intrínseca que en los materiales Ti(III)APO-5 en ausencia de silicio.

La cristalización de las estructuras AlPO-11 o AlPO-41 parece estar dirigida por el contenido de Ti(III), favoreciéndose la obtención de la segunda a mayores contenidos de heteroátomo. La actividad intrínseca de los centros de titanio en los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41, especialmente en el primero, es mayor que en los Ti(III)APO-5 en la reacción de oxidación de ciclohexeno. Sin embargo, la naturaleza química de los centros activos es similar en los tres materiales, puesto que todos conducen a la formación selectiva de los productos de oxidación alílica.

## SUMMARY

This work focuses on the development of a synthesis procedure for the preparation of Ti-doped microporous aluminophosphate (TAPO) materials, by means of the isomorphic substitution of Al(III) atoms in tetrahedral sites by Ti(III) atoms. The main aim consists on modifying the chemical environment of the resultant titanium centers with respect to those in the conventional TAPO materials, prepared with Ti(IV), in an attempt to enhance their catalytic behavior and reduce its difference with the one shown by Ti-zeolites in liquid phase oxidation reactions.

The materials have been synthesized using two Ti(III) sources, different titanium contents and different structure directing agents, to generate the so-called Ti(III)APO materials. They have been prepared with several structures, mainly AIPO-5 (AFI) and to a lesser extent with AIPO-11 (AEL) and AIPO-41 (AFO) structures.

The characterization of the materials obtained by hydrothermal treatment of the synthesis gels prepared under nitrogen atmosphere, in order to minimize Ti(III) oxidation before its incorporation in the structure, confirms the presence of those ions. This is also visible at first sight by the purple color of the samples. On the other hand, the characterization shows the changes in the TAPO materials framework caused by the incorporation of Ti(III), as the different crystal morphology, the modification of the phosphorous environment or the high hydration degree of the materials. The analysis of the results allows proposing the incorporation mechanisms of this heteroatom, being favored the formation of environments  $\text{Ti(OP)}_4$ , by substitution of isolated Al(III), which lead to Ti-OH y P-OH species, by oxidation of these Ti(III) atoms when the sample is exposed to air. However, Ti-O-Ti species are also likely if a partial oxidation of Ti(III) atoms to Ti(IV) takes place during the synthesis process. The proportion of both mechanisms is, in some way, regulated by the titanium content.

The catalytic behavior of the materials has been studied in the oxidation reaction of cyclohexene with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant and acetonitrile as solvent. It has been observed that the presence of water in the reaction media reduces considerably the catalytic activity of the Ti(III)APO materials. This effect has led to the design of a procedure for the removal of the water that accompanies the commercial oxidant  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 wt. %, by a Soxhlet system and molecular sieve 3A as selective adsorbent. This procedure allows removing around 90 % of the water present. Furthermore, a reproducible quantification method of water and  $\text{H}_2\text{O}_2$  has been developed by means

of FTIR spectroscopy. The catalytic activity studies show that titanium centers in Ti(III)APO-5 materials are more active than those in the conventional Ti(IV)APO-5, and the first ones can reach similar conversion rates to those of the Ti-beta zeolite under anhydrous reaction conditions. The Ti(III)APO-5 materials are highly selective to the allylic oxidation products, and 2-cyclohexenyl hydroperoxide is the main one.

In addition, synthesis strategies to enhance the stability of Ti(III) and favor its incorporation in the  $\text{AlPO}_4$  framework in that oxidation state have been designed. The synthesis were carried out, on the one hand, with urea as complexing agent of Ti(III) and, on the other hand, with addition of HCl to the initial gel. The former have given rise to the crystallization of AlPO-15 structure instead of AlPO-5. The latter have not had a significant effect on Ti(III) incorporation, but on its textural properties leading to higher conversion of cyclohexene over these materials.

On the other hand, an additional modification of the titanium coordination environment, as well as of the hydrophilic degree of the materials, was caused by the addition of a silicon source together with the Ti(III) one. The synthesis gels were prepared in aqueous and in biphasic media, making use of synthesis strategies of SAPO materials. The presence of silicon induces the Ti(III) incorporation in isolated Al(III) sites and, furthermore, some Ti–O–Si are formed, while there is no evidence of the existence of  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  environments. This synthesis strategy has led to titanium centers with higher intrinsic activity than those in the Si-free Ti(III)APO-5 materials.

The crystallization of the AlPO-11 or the AlPO-41 structures seems to be directed by the Ti(III) content in the synthesis gel, being favored the latter at higher content. The intrinsic activity of the titanium centers in the Ti(III)APO-11 and Ti(III)APO-41 materials, especially in the first ones, is higher than that in the Ti(III)APO-5 in the oxidation reaction of cyclohexene. Nevertheless, the chemical nature of the active centers is similar in the three materials, since all of them selectively lead to the allylic oxidation products.



## ***1. INTRODUCCIÓN***



## CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

<b>1.1. Materiales zeolíticos .....</b>	<b>8</b>
1.1.1. Zeolitas y zeotipos .....	8
1.1.2. Síntesis hidrotérmica de materiales zeolíticos .....	12
1.1.3. Sustitución isomórfica .....	16
1.1.4. Propiedades y aplicaciones de los materiales zeolíticos .....	18
<b>1.2. Materiales zeolíticos que contienen titanio.....</b>	<b>22</b>
1.2.1. Aplicaciones catalíticas de los materiales zeolíticos que contienen titanio .....	23
1.2.2. Factores que influyen en el diferente comportamiento catalítico de Ti-zeolitas y materiales TAPO .....	27
1.2.3. Descripción estructural de las topologías de los materiales obtenidos en este trabajo .....	30
<b>1.3. Métodos para la mejora del comportamiento catalítico de materiales AlPO<sub>4</sub> dopados con titanio en procesos de oxidación .....</b>	<b>34</b>
1.3.1. Estrategia para alterar el entorno de coordinación de titanio en materiales AlPO <sub>4</sub> .....	35
1.3.2. Estrategia para adaptar las condiciones de reacción a la naturaleza del catalizador.....	42
<b>Bibliografía.....</b>	<b>45</b>

## 1.1. MATERIALES ZEOLÍTICOS

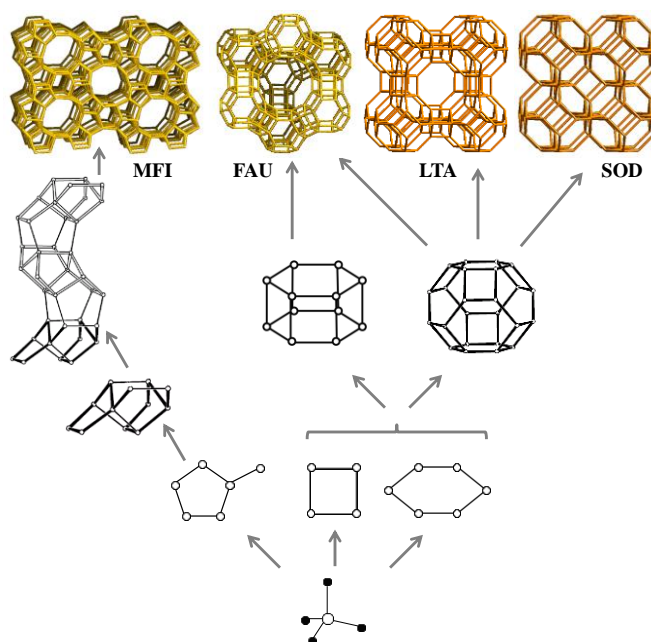
---

### 1.1.1. Zeolitas y zeotipos

El término zeolita apareció por primera vez en el año 1756, cuando se publicó en la revista científica “Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm”, N° 17, 120-123, un artículo sobre el descubrimiento de un nuevo mineral. El químico y mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt describió que dicho mineral desprendía agua cuando se calentaba a la llama y al enfriarse era capaz de hidratarse de nuevo, pudiendo someterse a ciclos de hidratación y deshidratación, sin observarse alteración alguna del material. Debido a esta particular propiedad que presentaban, Cronstedt combinó las palabras griegas *lithos*, piedra, y *zeos*, hervir, para denominar a este nuevo tipo de materiales como zeolitas, que significaría “piedra que hierve” [1].

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos del grupo de los tectosilicatos, constituidos por una red tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$  interconectados a través de los átomos de oxígeno de los vértices, donde los átomos T pueden ser silicio o aluminio. Se trata, por tanto, de aluminosilicatos en los que la relación Si/Al debe ser mayor o igual a 1, ya que según la regla de restricción de Lowenstein [2] no pueden existir enlaces Al–O–Al en este tipo de materiales. Los tetraedros se disponen en las tres direcciones del espacio de tal forma que dan lugar a un sistema de canales y cavidades accesibles a través de poros de dimensiones moleculares, comprendidos entre 0,3 y 2,0 nm de diámetro [3]. Ésta es una de las propiedades que convierte a las zeolitas en materiales con interesantes aplicaciones, ya que les permite actuar como tamices moleculares y ser capaces de discriminar entre moléculas que, por su tamaño, pueden difundir o no a través de la estructura microporosa. Además, la relación Si/Al determina la carga neta de la red que es compensada mediante cationes que pueden intercambiarse. Los sistemas de canales y cavidades se ordenan de diferente manera en cada una de las más de 200 estructuras zeolíticas que se conocen en la actualidad [4]. La Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas asigna un código de tres letras mayúsculas a cada tipo de estructura [4, 5], es decir, hace esta asignación basándose únicamente en criterios topológicos e independientemente de los cambios en el tamaño de la celda unidad o la simetría que pueden tener lugar como consecuencia de las diferencias en la composición química.

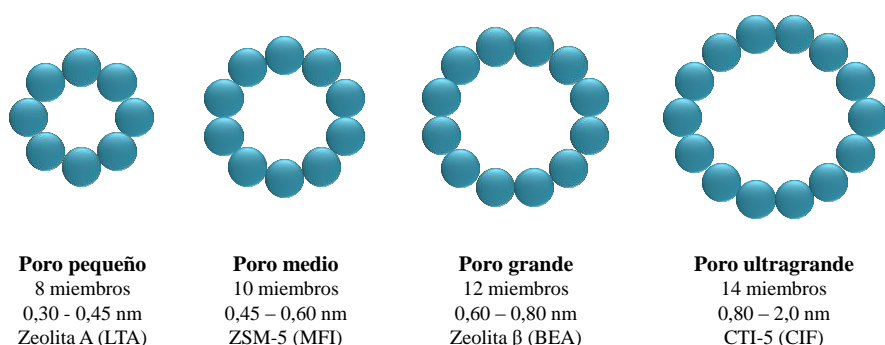
Los tetraedros  $\text{TO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  en zeolitas, son siempre las unidades estructurales más simples o unidades básicas de construcción (BBU, de su acrónimo en inglés “Basic Building Units”) que constituyen cada estructura y cuando un pequeño número de ellos se ensambla dan lugar a las unidades secundarias de construcción (SBU, de su acrónimo en inglés “Secondary Building Units”), que pueden ser desde simples o dobles anillos hasta poliedros. Estas SBU se definen como las unidades a partir de las cuales se puede construir cualquier estructura zeolítica completa, bien sea al enlazarse una única SBU con otras análogas o por combinación de varias diferentes [6]. El proceso que conduce desde los tetraedros aislados, como unidades más simples, hasta la estructura microporosa completa se representa en la Figura 1.1 [7]. La estructura final del material consiste, por tanto, en el ensamblaje de maneras diversas de las unidades secundarias de construcción y, así, en función del número de SBU que presentan en común las distintas redes microporosas, es posible establecer una relación estructural entre distintas zeolitas, y agruparlas en familias atendiendo a los elementos de construcción que comparten.



**Figura 1.1.** Esquema de construcción de diversas estructuras zeolíticas a partir de las unidades tetraédricas  $\text{TO}_4$ .

Las estructuras zeolíticas también pueden clasificarse en función del tamaño, la geometría y la conectividad entre los canales en la red. Esta clasificación resulta

interesante para la aplicación de las zeolitas, ya que tiene una estrecha relación con su capacidad para adsorber y permitir la difusión de diferentes moléculas. El diámetro libre de los canales de la estructura por los que difunden las moléculas viene determinado por el número de tetraedros que forman el anillo de entrada [3], de tal modo que se denominan zeolitas de poro pequeño aquellas en las que el anillo de mayor tamaño está limitado por 8 tetraedros, de poro medio si está formado por 10 tetraedros, de poro grande si está definido por anillos de 12 tetraedros o de poro ultragrande si los anillos son de más de 12 tetraedros (Figura 1.2).



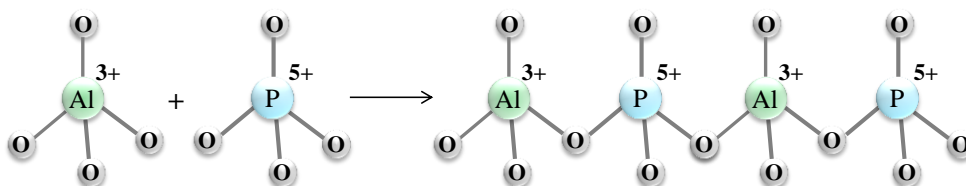
**Figura 1.2.** Sección transversal esquemática de los poros de zeolitas representativas atendiendo a la clasificación por el tamaño de los poros.

La disposición de los canales define la geometría del espacio interno en la estructura. Los canales se pueden extender en una, dos o las tres direcciones del espacio, dando lugar a un sistema de canales monodireccionales (canales no conectados), bidireccionales o tridireccionales, estando, en este último caso, favorecida la difusión de las moléculas en todas las dimensiones del espacio. Además, pueden existir interconexiones entre los canales que den lugar a cavidades o cajas de mayor tamaño, lo que se traduce en un incremento del volumen interno del material zeolítico, facilitando aquellas reacciones en las que se generan especies intermedias voluminosas.

Como se ha descrito anteriormente, las zeolitas propiamente dichas están compuestas por átomos de silicio y aluminio en coordinación tetraédrica. Sin embargo, las redes zeolíticas se han podido preparar con una amplia variedad de composiciones. Los átomos de silicio, así como los de aluminio, pueden ser sustituidos por otros elementos del sistema periódico capaces de acomodarse en la red tetraédrica, dando lugar tanto a materiales con estructuras microporosas análogas a las

ya conocidas pero con composición química diferente como a nuevas estructuras de tipo zeolítico desconocidas como aluminosilicatos. La introducción de estos elementos permite no sólo la aparición de nuevas estructuras sino también la extensión de las aplicaciones de estos materiales en campos como la catálisis redox, ácida o bifuncional.

Cuando los átomos T en coordinación tetraédrica que componen la estructura zeolítica no son fundamentalmente silicio y aluminio, resultan los materiales denominados zeotipos, que son igualmente microporosos, puramente inorgánicos y basados en óxidos. Éstos engloban una gran variedad de materiales con propiedades similares a las zeolitas, entre los que tienen especial importancia los aluminofosfatos microporosos que se designan como AlPO-n, donde n es un número entero que indica un tipo de estructura en particular. Fueron sintetizados por primera vez por Wilson y colaboradores en 1982 [8, 9] y representan la primera familia de tamices moleculares con una red de óxidos tetraédricos sintetizados en ausencia de silicio. Como se muestra en el diagrama de la Figura 1.3, este tipo de materiales están constituidos por tetraedros de fósforo y aluminio estrictamente alternados, de acuerdo con la regla de restricción de Lowenstein [2] según la cual no pueden existir enlaces Al–O–Al, en lugar de silicio y aluminio, unidos a través de los átomos de oxígeno de los vértices y sin carga neta en la red [10].



**Figura 1.3.** Construcción esquemática de un material zeotipo aluminofosfato microporoso a partir de sus unidades tetraédricas básicas.

La adición de silicio a la red  $\text{AlPO}_4$  resultó en una nueva familia de materiales que fueron descritos por Flanigen y colaboradores en 1984 [11, 12] y denominaron como silicoaluminofosfatos (SAPO). En 1985 y 1986, describieron los denominados metaloaluminofosfatos (MeAPO) [13-15] que contenían en su estructura fósforo, aluminio y un tercer elemento correspondiente a un catión metálico (Me). Desde entonces, se ha logrado incorporar en las redes  $\text{AlPO}_4$  un gran número de diferentes elementos metálicos, como magnesio, cromo, manganeso, cobalto, hierro, níquel,

cobre, zinc, titanio o vanadio, entre otros, e incluso también combinaciones con silicio en la estructura, dando lugar a los llamados MeAPSO [16]. En definitiva, se han podido obtener numerosos materiales de tipo zeolítico con un rango muy amplio de composiciones, algunos de los cuales presentan la misma estructura que algunas zeolitas ya conocidas, como es el caso del AIPO-17 con la topología de la zeolita erionita (ERI) o del AIPO-34 con estructura chabacita (CHA), pero otros han cristalizado en nuevas estructuras, como AIPO-31 (ATO) o AIPO-39 (ATN) [15].

### 1.1.2. Síntesis hidrotérmica de materiales zeolíticos

A partir de los trabajos llevados a cabo en los años 40 y 50 por Barrer [17, 18] y Milton [19, 20], la síntesis de zeolitas se realiza en la mayoría de los casos en condiciones hidrotérmicas, es decir, usando agua como disolvente a temperaturas comprendidas entre 50 y 200 °C y a la presión autógena del sistema mediante el empleo de autoclaves como recipientes para la reacción de síntesis.

El proceso de síntesis hidrotérmica de una zeolita consta básicamente de dos etapas: la preparación del gel aluminosilicato hidratado seguida de la cristalización del material a partir del gel. Bajo condiciones hidrotérmicas se aumenta la solvatación y la solubilidad de los reactivos favoreciendo, por lo tanto, el proceso de cristalización. Esto permite la disolución y el ordenamiento del gel formado en la primera etapa, mediante procesos de hidrólisis y condensación de las especies inorgánicas, resultando en un aumento de la nucleación y cristalización en la segunda etapa. El proceso de cristalización del gel es bastante complejo [21], ya que depende de muchos factores, como la temperatura, el tiempo, la presión o la composición del gel de síntesis [22, 23], pero de forma general se pueden distinguir cuatro fases:

#### ➤ *Periodo de inducción*

Comprende el tiempo transcurrido desde la mezcla física de los reactivos hasta el punto en el que se observa la aparición de los primeros núcleos cristalinos. Durante este proceso se establece un equilibrio entre las fases sólida y líquida y tiene lugar una redistribución de los aniones de silicato y aluminosilicato mediante reacciones de ruptura y reorganización de los enlaces T–O–T hasta la formación de especies con un cierto orden local, pero sin una organización periódica a largo alcance.



➤ ***Nucleación***

Fenómeno por el cual las especies formadas durante el periodo de inducción alcanzan un tamaño crítico y un grado de ordenación tales que puede comenzar a propagarse una estructura periódica y el crecimiento cristalino puede tener lugar. Este aumento progresivo del orden se produce por la continua ruptura y formación de los enlaces T–O–T [24] hasta la generación de los núcleos cristalinos estables que permiten el crecimiento de los cristales.

➤ ***Crecimiento cristalino***

A medida que se van generando los núcleos cristalinos de un tamaño adecuado para ser estables, los reactivos se van consumiendo y la solución es menos sobresaturada, por tanto, la nucleación es menos probable y comienza a producirse el crecimiento de los cristales ya formados. La velocidad de crecimiento cristalino suele ser constante y, en general, durante este proceso unas caras del cristal crecen preferentemente sobre otras, lo que determina la morfología que adoptan finalmente los cristales de la zeolita.

➤ ***Terminación o final del crecimiento cristalino***

El crecimiento cristalino se ve limitado por el consumo de los reactivos de la mezcla reaccionante. Cuando la mayor parte de ellos se ha consumido, el crecimiento se hace más lento hasta que se alcanza el final de la reacción. La distribución de tamaños de los cristales finales y su tamaño medio dependen de la competencia entre la velocidad de nucleación y de crecimiento de los cristales. Así, la distribución final será más estrecha cuanto mayor sea la velocidad de nucleación con respecto a la de crecimiento, y el tamaño de cristal medio será menor cuanto mayor sea el número de núcleos formados.

En la práctica, durante la síntesis de zeolitas, los procesos de inducción, de nucleación e incluso de crecimiento cristalino pueden verse solapados. En general, el procedimiento para la síntesis hidrotérmica de un material zeolítico puede resumirse en los siguientes pasos:

- Mezcla de las fuentes de átomos T, silicio y aluminio en el caso de zeolitas, y aluminio y fósforo en el caso de los  $\text{AlPO}_4$ , además de los posibles heteroátomos que se deseen incorporar en el material, con el agente director de estructura, cuyo papel se describirá detalladamente a continuación, en agua o agua y un co-disolvente.

- Agitación del gel resultante hasta su completa homogeneización.
- Introducción del gel en el autoclave donde se llevará a cabo la cristalización bajo presión autógena.
- Tratamiento térmico del autoclave a la temperatura de reacción durante un tiempo determinado, condiciones en las que tendrán lugar los procesos de inducción (iniciado con la mezcla de los reactivos), nucleación, crecimiento cristalino y terminación de la reacción.
- Recuperación de los cristales obtenidos mediante filtración o centrifugación, lavado y secado.

### **Agente director de estructura**

Un gran avance en el campo de las zeolitas tuvo lugar en 1961 cuando Barrer y Denny introdujeron por primera vez moléculas orgánicas en los geles de síntesis de estos materiales [25], que hasta entonces contenían exclusivamente especies inorgánicas. Estas moléculas orgánicas, en especial aminas y sales de amonio cuaternario, desempeñan un papel director de la estructura microporosa por lo que se denominan agentes directores de estructura (ADE). Esa capacidad para dirigir o inducir la formación de una estructura zeolítica en detrimento de otras viene determinada por las numerosas funciones que las moléculas de ADE pueden desempeñar durante el proceso de cristalización [26], como son:

- Control del pH del gel de síntesis, determinado por su basicidad y su concentración en el medio reaccionante.
- Compensación de la carga generada como consecuencia, por ejemplo, de la incorporación de heteroátomos en la red microporosa.
- Llenado de los canales y cavidades internas del material zeolítico.
- Interacción química con las especies inorgánicas durante el proceso de cristalización o en los materiales finales.

El efecto director de estructura se ha definido como el fenómeno que ocurre durante los procesos de formación del gel o nucleación, por el cual las especies tetraédricas  $\text{TO}_4$  se organizan con una geometría determinada en torno a las moléculas orgánicas y generan los bloques iniciales de construcción necesarios para el proceso de crecimiento cristalino de un tipo de estructura en particular [27-29]. Se puede considerar, además, que sólo tiene lugar un verdadero efecto director de estructura si

la presencia de la especie orgánica permite la cristalización de una estructura zeolítica a partir de la mezcla de síntesis, que de otro modo generaría un material amorfo o un material denso (no poroso) [30]. Al finalizar el proceso de cristalización, una proporción de moléculas de ADE presentes inicialmente en el gel queda normalmente ocluida en el interior de los canales y/o cavidades de los materiales. Esto contribuye a incrementar la estabilidad termodinámica de la estructura debido al establecimiento de interacciones intermoleculares, bien sean enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas o de Van der Waals, entre las especies orgánicas y la red inorgánica microporosa, lo que otorga a las moléculas ADE su efecto estabilizador de la estructura.

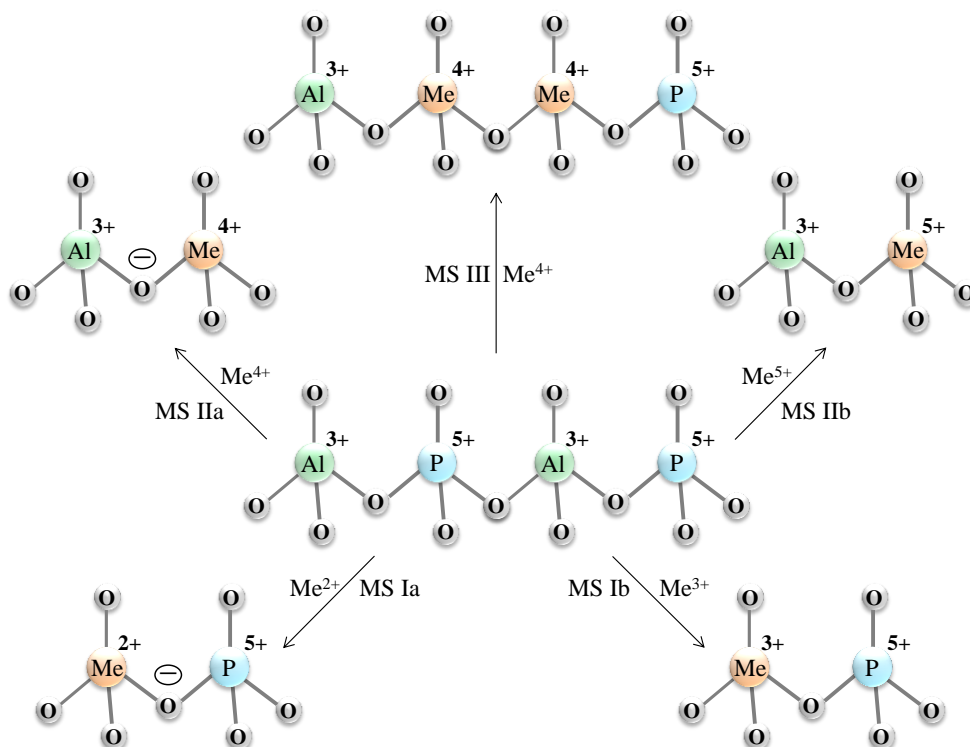
Las moléculas orgánicas, además, pueden ejercer un efecto de verdadera plantilla (“template” en inglés) [31], cuando la relación entre ellas y la estructura zeolítica es tan estrecha que la geometría de ambas e incluso la simetría son muy similares, como es el caso de la zeolita ZSM-18 sintetizada con el catión tricuaternalario  $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$  [29, 32] donde ambos presentan una simetría con un eje de rotación ternario.

Frecuentemente una molécula ADE puede dirigir la cristalización de varias estructuras diferentes, o una estructura determinada puede estar dirigida por una gran variedad de especies orgánicas [27, 28]. Si una estructura puede obtenerse con un gran número de moléculas orgánicas diferentes, como es el caso de los materiales ZSM-5, ZSM-48 o AlPO-5, no puede considerarse que estas moléculas estén actuando como templates pero sí como agentes directores de estructura, ya que de otro modo no se produciría la cristalización de la red microporosa. Como consecuencia del efecto director de estructura, la cristalización de una u otra estructura zeolítica depende en gran parte de la naturaleza del ADE, de su forma, tamaño, densidad de carga, etc. No obstante, como se ha mencionado anteriormente, otros factores pueden influir también en la síntesis de los materiales zeolíticos y éstos son los que cobran mayor relevancia en la dirección de una determinada estructura cuando el ADE empleado es de baja especificidad y conduce a la obtención de varias estructuras diferentes.

### 1.1.3. Sustitución isomórfica

Por definición, se entiende como sustitución isomórfica el reemplazo de un elemento en una red cristalina por otro elemento, denominado heteroátomo, capaz de acomodarse en la misma posición y con requisitos de coordinación similares [33]. Este concepto, como ya se ha mencionado anteriormente, se ha descrito ampliamente en los tamices moleculares, zeolitas y  $\text{AlPO}_4$ , y tiene especial relevancia ya que permite la generación de potenciales centros catalíticos con propiedades redox, ácido-base o bifuncionales. Aunque la sustitución isomórfica en materiales  $\text{AlPO}_4$  se considera un fenómeno complejo, se han descrito numerosos elementos que han sustituido al  $\text{Al(III)}$  y/o al  $\text{P(V)}$  resultando en los ya mencionados  $\text{MeAPO}$  [13-16], por ejemplo, Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga. Esta gran versatilidad en las sustituciones isomórficas de materiales  $\text{AlPO}_4$  deriva de la presencia de dos átomos con diferentes valencias susceptibles de ser sustituidos,  $\text{Al(III)}$  y  $\text{P(V)}$ . Tal como se ilustra en la Figura 1.4 [10, 33], los mecanismos de sustitución (MS) se pueden clasificar en: sustitución de átomos de  $\text{Al(III)}$  (MS I) por elementos divalentes (MS Ia) o trivalentes (MS Ib); sustitución de átomos de  $\text{P(V)}$  (MS II) por elementos tetravalentes (MS IIa) o pentavalentes (MS IIb) y sustitución simultánea de átomos de  $\text{Al(III)}$  y  $\text{P(V)}$  adyacentes (MS III).

Por consiguiente, el mecanismo de sustitución en  $\text{AlPO}_4$  está controlado preferentemente por la valencia del heteroátomo incorporado. Estos mecanismos de sustitución garantizan que no se formen redes con carga positiva o con carga negativa excesivamente alta que desestabilizarían la estructura microporosa. Tradicionalmente, el mecanismo de sustitución de tipo MS III se ha observado sólo con átomos de  $\text{Si(IV)}$  en los materiales SAPO en combinación con el mecanismo MS IIa de sustitución de  $\text{P(V)}$  por  $\text{Si(IV)}$  [34, 35]. Sin embargo, estudios recientes [36, 37] describen el mecanismo MS III de sustitución de un par  $\text{Al(III)}\text{--P(V)}$  también cuando se incorpora  $\text{Ti(IV)}$  como heteroátomo en una estructura de tipo  $\text{AlPO}_4$ .



**Figura 1.4.** Mecanismos de sustitución isomórfica de Al(III) y/o P(V) en materiales  $\text{AlPO}_4$ .

De acuerdo a los esquemas de la Figura 1.4, los mecanismos MS Ia y IIa conducen a redes negativamente cargadas, por lo que es necesario un número equivalente de especies extrarred de carga positiva que puedan compensarlas, tales como cationes de amonio cuaternario, aminas protonadas, iones oxonio o cationes metálicos. Por otro lado, los mecanismos MS Ib, IIb y III conducen a redes eléctricamente neutras, y no son necesarios iones de compensación.

Es importante tener en cuenta al menos los siguientes criterios para la sustitución isomórfica en materiales  $\text{AlPO}_4$ :

- La carga formal y el radio iónico del heteroátomo a incorporar así como las propiedades del ion a sustituir (estado de oxidación, coordinación, tamaño iónico, etc.) que condicionan los mecanismos de sustitución isomórfica.
- La química en disolución acuosa del heteroátomo, en función del pH del gel de síntesis. Es un factor crucial para evitar la precipitación de hidróxidos y/u

óxidos insolubles durante el proceso de síntesis, lo cual dificultaría la incorporación del ion en la red  $\text{AlPO}_4$ .

- Estabilidad hidrotérmica y química en presencia de agua y demás componentes de la mezcla de los estados de oxidación del ion a incorporar.
- La energía de estabilización del campo ligando del heteroátomo, ya que normalmente la coordinación octaédrica es la preferida, y tienen que entrar en juego la flexibilidad de la red de aluminofosfato y las interacciones con las moléculas orgánicas de ADE o las de agua.
- La estabilidad termodinámica de la red  $\text{AlPO}_4$  microporosa resultante.

### 1.1.4. Propiedades y aplicaciones de los materiales zeolíticos

Las zeolitas y los materiales zeolíticos han encontrado a lo largo del tiempo un gran número de aplicaciones en diversas áreas, como consecuencia del tamaño de sus poros, de dimensiones moleculares (0,3–2,0 nm), y de la uniformidad de ellos debido a su carácter cristalino. Sus principales aplicaciones vienen determinadas por sus tres propiedades fundamentales [7], que dependen tanto de su estructura como de su composición química y que se analizan a continuación:

#### ➤ *Capacidad de intercambio iónico*

Derivada de la presencia de cationes extrarred que compensan el exceso de carga negativa en la estructura generado por la sustitución isomórfica de  $\text{Si(IV)}$  por  $\text{Al(III)}$  (u otro ion trivalente) en las zeolitas, y de  $\text{Al(III)}$  o  $\text{P(V)}$  por otros iones (Me) en los  $\text{AlPO}_4$ , ya que la red de estos últimos en ausencia de sustituciones es neutra y no presentan tal propiedad. La capacidad de intercambio, por tanto, aumenta a medida que se generan más cargas negativas en la estructura ya que aumenta el número de cationes de compensación. En los  $\text{AlPO}_4$  la capacidad de intercambio iónico depende tanto de su composición como de los mecanismos de sustitución isomórfica que tengan lugar durante la síntesis ya que ambos factores hacen variar la carga neta de la red. Los cationes compensadores de carga, al situarse fuera de la red, son móviles y fácilmente sustituibles por otros, pero es importante tener en cuenta el tamaño de los cationes a intercambiar, considerando su esfera de solvatación, debido a los efectos de tamiz molecular de las zeolitas. Una ventaja que presentan los materiales zeolíticos frente a otros intercambiadores iónicos es que, debido a su red tridimensional y a su

alta estabilidad, no sufren modificaciones estructurales importantes durante el proceso de intercambio.

Una de las aplicaciones más importantes de las zeolitas como intercambiadores de iones es la eliminación de cationes presentes en las aguas duras, en particular  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , destacando el uso de la zeolita NaA como aditivo en detergentes [38]. También se emplean materiales zeolíticos para eliminar iones de amonio de las aguas municipales e industriales o para eliminar cationes radiactivos como  $Cs^+$  y  $Sr^{2+}$  [38]. Asimismo, es importante el intercambio iónico en zeolitas como un mecanismo para modificar sus propiedades de tamiz molecular, variando el tamaño de apertura de poro en función del tamaño de los iones de cambio alojados en su interior, y como herramienta para la incorporación de fases activas en la zeolita para determinadas aplicaciones catalíticas [38].

➤ ***Elevada superficie específica y capacidad de adsorción***

Debido a la presencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas, estos materiales han encontrado una importante aplicación en la separación de componentes de una mezcla líquida o gaseosa de moléculas. Esta capacidad está estrechamente ligada al hecho de que los canales y cavidades tienen un tamaño uniforme en cada estructura en particular, y permiten únicamente el acceso a moléculas con determinado tamaño, es decir tienen selectividad de forma. Haciendo uso de estas características se emplean materiales zeolíticos para la separación, por ejemplo, de hidrocarburos lineales y ramificados.

También influye en su capacidad de adsorción la composición química del material zeolítico, ya que en función de ésta se ve modificada la polaridad de la red. Las zeolitas ricas en aluminio son hidrófilas, debido a que la carga negativa de la red junto con el catión compensador de carga generan un campo electrostático que puede interaccionar con el dipolo de una molécula, por lo que tienen mayor afinidad por las moléculas polares. Los  $AlPO_4$  sin sustituciones isomórficas, a pesar de tener redes neutras, pueden desempeñar papeles similares [28], ya que también son hidrófilos y polares debido a la diferencia de electronegatividad entre el aluminio y el fósforo (1,6 y 2,2, respectivamente, en la escala de Pauling). Entre las aplicaciones más usuales [38] destacan la eliminación de gases tales como compuestos sulfurados o  $CO_2$  de las corrientes de hidrocarburos; la separación de oxígeno del aire debido a que el  $N_2$ , por su momento cuadrupolar, se adsorbe con mayor fuerza que el  $O_2$  en zeolitas como

CaA, NaX, CaX [39]; así como la eliminación de contaminantes en emisiones procedentes de la industria o de la automoción [40, 41].

La capacidad de adsorción de las zeolitas, dependiendo tanto del tamaño de poro como de la composición del material, juega, además, un papel fundamental en su aplicación como catalizadores, ya que favorece la adsorción o desorción de unos reactivos o productos frente a otros contribuyendo a mejorar la selectividad del proceso [42].

### ➤ *Propiedades catalíticas*

La posibilidad de introducir en los materiales zeolíticos centros ácidos, básicos o rédox los convierte en importantes catalizadores heterogéneos en un amplio número de reacciones químicas, pues además cuentan con una alta estabilidad química y térmica y con selectividad de forma, es decir, selectividad a las distintas moléculas de reactivos y productos como consecuencia de las dimensiones de éstas y de los canales y cavidades de la zeolita utilizada. La actividad de los catalizadores viene determinada en parte por la composición química del material, ya que ésta influye directamente en la presencia y las características de esos centros catalíticamente activos.

En los materiales zeolíticos se puede generar acidez Brönsted y Lewis y basicidad de tipo Lewis. Los sitios ácidos y básicos Lewis son aquéllos con capacidad de aceptar o donar electrones, como pueden ser un átomo de aluminio tricoordinado o una carga negativa en la red, respectivamente. La acidez Brönsted en las zeolitas es debida a la presencia de protones como iones de compensación de la carga negativa generada por sustituciones isomórficas en la red cristalina de zeolitas y  $\text{AlPO}_4$ . El protón se encuentra ligado a los átomos de oxígeno sobre los que recae la carga negativa, vecinos al heteroátomo incorporado, por un enlace O–H covalente débil. La catálisis básica de los materiales zeolíticos, debida a la densidad de carga negativa sobre los átomos de oxígeno de la red, particularmente en zeolitas con baja relación Si/Al, se ha estudiado en menor medida. En general, los zeotipos presentan una menor fortaleza ácida que las zeolitas, que suelen tener centros ácidos fuertes [43], pero esa diferencia en el grado de fortaleza ácida permite encontrar nuevas alternativas para determinados procesos catalíticos [44].

La unión de estas propiedades ácido-base al sistema de canales y cavidades internos y sus restricciones de tamaño y forma, convierte a los materiales zeolíticos en



catalizadores activos y selectivos a reactivos, productos e intermedios de reacción en multitud de procesos químicos, tales como craqueo e hidrocrqueo, isomerizaciones, aromatizaciones, etc. [7, 45, 46].

Otras aplicaciones catalíticas interesantes de los materiales zeolíticos se obtienen al doparse con otros elementos capaces de introducir propiedades nuevas en el material de partida, obteniéndose, por ejemplo, catalizadores heterogéneos activos en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas. Uno de los mayores descubrimientos en este campo llegó con la aparición del material denominado TS-1 [47, 48], la zeolita titanio-silicalita-1, preparada en ausencia de aluminio cuya estructura es análoga a la ZSM-5, con composición de aluminosilicato, y recibe, por tanto, el mismo código estructural (MFI). En la red silícea de la silicalita algunos átomos de Si(IV) se sustituyen por átomos de Ti(IV), que dan al material la capacidad de actuar como catalizador redox, en reacciones tales como la hidroxilación de fenol o la epoxidación de olefinas empleando peróxido de hidrógeno y otros peróxidos orgánicos como oxidantes [49-51]. Este heteroátomo ha sido incorporado en un gran número de zeolitas y zeotipos con el objetivo de su aplicación en catálisis redox, cuyos aspectos más importantes se describirán en detalle en el siguiente apartado. Adicionalmente, la introducción de un elemento metálico en la red de los materiales zeolíticos puede llevar a la combinación de la actividad catalítica de estos elementos metálicos con las propiedades ácidas del material, dando como resultado catalizadores bifuncionales, con centros ácidos y centros redox en la misma estructura [52, 53].

Los materiales zeolíticos también podrían ser empleados en procesos de catálisis asimétrica y enantioselectiva [29, 54], lo que resulta de gran importancia ya que obtener sólidos quirales capaces de llevar a cabo procesos enantioselectivos representa uno de los principales retos de la química actual. Para ello se necesitan catalizadores zeolíticos que sean quirales, y en un principio esta quiralidad podría provenir de la red inorgánica de la zeolita o de moléculas o compuestos anclados al sólido que proporcionarían la necesaria enantioselectividad [55]. La primera zeolita que se logró obtener con una estructura que fuera intrínsecamente quiral fue la zeolita beta, la cual posee tres polimorfos y sólo uno de ellos, el polimorfo A, presenta quiralidad; sin embargo, éste aún no se ha logrado obtener completamente puro aislado de los otros dos [29]. Posteriormente, se han obtenido otros materiales zeolíticos quirales, como la zeolita mesoporosa ITQ-37 [56].

## 1.2. MATERIALES ZEOLÍTICOS QUE CONTIENEN TITANIO

---

Como se ha explicado en apartados anteriores, la sustitución isomórfica de átomos T por heteroátomos, en el estado de oxidación adecuado, y capaces de acomodarse en la red tetraédrica de los materiales zeolíticos es un buen procedimiento para obtener catalizadores microporosos activos y a menudo también selectivos en diversos procesos catalíticos. Particularmente, la incorporación de Ti(IV) en la estructura de las zeolitas conduce a catalizadores capaces de oxidar eficazmente un buen número de sustratos orgánicos con interés industrial y con el valor añadido de la selectividad de forma que presentan estos materiales.

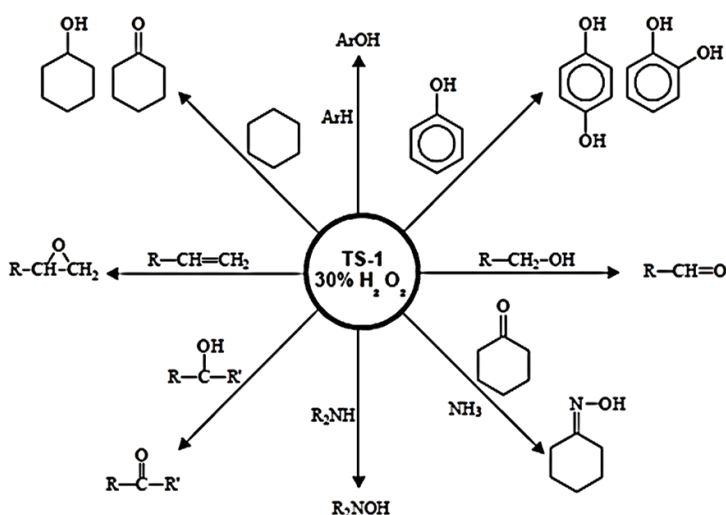
Con el descubrimiento, a principios de los años 80, de la actividad catalítica de la zeolita TS-1, la titanio-silicalita con estructura MFI, en reacciones de oxidación selectiva de compuestos orgánicos [47, 48], este tipo de materiales microporosos vieron notablemente ampliadas sus aplicaciones como catalizadores heterogéneos con carácter redox en diferentes procesos bajo condiciones suaves de reacción [50]. Por ello, las Ti-zeolitas y sus aplicaciones en catálisis redox han sido el objeto de estudio, a lo largo del tiempo, de un gran número de trabajos [49-51, 57, 58]. Ese interés ha llevado a explorar el potencial de otros materiales en los que se incorpora titanio, como son los materiales silíceos mesoporosos, que permiten el procesamiento de moléculas de mayor tamaño [59-61]. Consecuentemente, las aplicaciones industriales que han encontrado las Ti-zeolitas [49] y los materiales silíceos mesoporosos que contienen titanio [62] en el ámbito de la Química Fina han ido continuamente en aumento.

Con motivo del éxito y el constante desarrollo de estos materiales, también se ha tratado de incorporar este heteroátomo en los materiales zeolíticos de tipo  $\text{AlPO}_4$  [63, 64]. Como resultado de esta investigación, a lo largo de los años se han obtenido numerosas estructuras  $\text{AlPO}_4$  que contienen titanio, dando lugar a los zeotipos denominados TAPO. Entre ellos se encuentran los materiales de poro grande TAPO-5 (AFI) [64, 65] y TAPO-36 (ATS) [66], de poro medio TAPO-11 (AEL) [65], TAPO-41 (AFO) [67] y TAPO-31 (ATO) [68], de poro pequeño TAPO-34 (CHA) [69] e incluso los materiales de poro extra-grande Ti-VPI-5 (VFI) [70, 71] y TAPO-8 (AET) [71]. Aunque algunos de estos materiales han demostrado ser activos en la oxidación selectiva en fase líquida de diferentes moléculas orgánicas usando disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno como oxidante [72, 73], el análisis de los resultados

publicados de diferentes catalizadores TAPO, muy escasos en comparación con los estudios centrados en Ti-zeolitas, permite concluir que su actividad es, en general, mucho menor que la correspondiente a las zeolitas silíceas dopadas con Ti. Por ello, el éxito logrado por las Ti-zeolitas no ha sido compartido con los materiales zeolíticos TAPO, a pesar de que la incorporación de Ti en su estructura ha sido confirmada por diferentes técnicas de caracterización [16, 36, 37]. Los factores que probablemente influyan en el comportamiento de los materiales TAPO como catalizadores de reacciones de oxidación se discutirán posteriormente, en el apartado 1.2.2.

### 1.2.1. Aplicaciones catalíticas de los materiales zeolíticos que contienen titanio

Las posibles aplicaciones catalíticas de los materiales zeolíticos que contienen titanio se han estudiado en varios tipos de reacciones, siendo las de oxidación selectiva con  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante las que han generado el mayor interés. La zeolita TS-1 se emplea como catalizador muy eficiente y selectivo en una gran variedad de reacciones de oxidación de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno en disolución acuosa, detalladas en la Figura 1.5, como la oxidación de alcanos y alquenos, alcoholes, anillos aromáticos, cetonas o aminas [50, 51].



**Figura 1.5.** Algunas reacciones de oxidación catalizadas por la zeolita TS-1 usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante.

Algunas de dichas reacciones catalizadas por la TS-1 han encontrado importantes aplicaciones en procesos industriales [49-51, 74, 75]. En particular, se han desarrollado en este sector la hidroxilación de fenol para producción de hidroquinona y catecol [76], la amoximación de ciclohexanona [77, 78] o la epoxidación de propileno debido al destacado interés de su óxido como reactivo básico en la manufactura de otros productos [79]. La zeolita TS-1 es igualmente activa en la epoxidación de muchas otras olefinas [80], procesos de especial relevancia ya que los epóxidos resultantes y los derivados de la apertura del anillo oxirano son productos de gran interés comercial en la industria de Química Fina y Petroquímica. Sin embargo, debido al tamaño medio de poro de la TS-1 ( $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) [5], la reactividad puede verse negativamente afectada por problemas estéricos de los reactivos y productos para acceder y difundir a través de sus canales intracristalinos. Esta restricción de tamaño se hace notable en presencia de olefinas de mayores dimensiones moleculares, como se ha observado en la oxidación de ciclohexeno [57, 81, 82], reacción que se detallará a continuación por ser la reacción test llevada a cabo en esta tesis para evaluar la actividad de los catalizadores preparados. Dado el éxito de la TS-1 como catalizador de oxidación, en las últimas décadas se han desarrollado otros materiales zeolíticos sustituidos isomórficamente con titanio y que muestran una actividad similar en el mismo tipo de reacciones o son incluso capaces de solventar aquellos problemas estéricos que reducen la actividad de la titanio-silicalita al poseer estructuras con poros de mayores dimensiones. Los catalizadores porosos, basados en redes de  $\text{SiO}_2$  y dopados con titanio presentan estructuras muy diversas; entre ellos cabe mencionar los materiales TS-2 [83], Ti-ZSM-48 [84], Ti-Beta [85], Ti-MCM-22 [86], Ti-MCM-41 [61], Ti-MCM-48 [87] o Ti-HMS [59], entre otros.

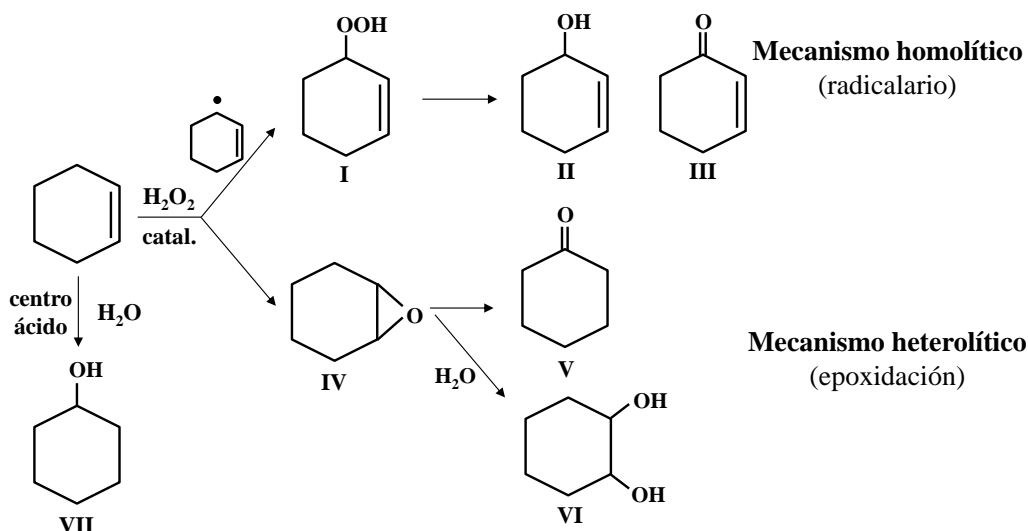
Por el contrario, el número de publicaciones de los materiales TAPO como catalizadores en reacciones de oxidación es bastante escaso [65, 72, 73, 88-90] en comparación con los numerosos estudios desarrollados con las Ti-zeolitas. Además, una de las primeras publicaciones al respecto describe un catalizador SAPO-5 que contiene Ti, es decir, un TAPSO-5 [88], en lugar de un TAPO propiamente dicho, probablemente, en un intento de imitar el entorno silíceo de las Ti-zeolitas. El empleo de este material supone, en principio, la reducción en cierta medida de las causas que se describirán posteriormente, en el apartado 1.2.2, para la baja actividad catalítica de los TAPO. Sin embargo, este estudio no fue muy concluyente respecto al análisis de las causas que pueden originar la baja actividad de los TAPO, ya que la actividad del TAPSO no se comparó con el material homólogo preparado en ausencia de silicio ni

con una Ti-zeolita con poros de entrada de tamaño similar (poro grande con 12 átomos T).

Por otra parte, aunque el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en disolución acuosa es un oxidante muy eficiente con zeolitas como la TS-1 y la Ti-beta, la estabilidad del catalizador y la conversión no son tan buenas cuando se emplean materiales con una marcada naturaleza hidrofílica. En estos casos, agentes oxidantes exentos de agua como el hidroperóxido de tertbutilo (TBHP) [82] o el aducto de urea- $\text{H}_2\text{O}_2$  (UHP) [91], que libera lentamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  anhidra a la disolución, contribuyen a un mejor comportamiento del catalizador ya que su actividad no se ve inhibida por la presencia de agua en el medio de reacción. La formación de productos secundarios por hidrólisis del anillo de epóxido, se ve significativamente reducida mediante el uso de este tipo de oxidantes anhidros [82]. Sin embargo, el empleo de oxidantes orgánicos, como el TBHP, de dimensiones moleculares mayores que las del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conlleva de nuevo el empleo de catalizadores con tamaños de poro mayores que los de la TS-1, adecuados para permitir la difusión de estos reactivos sin importantes restricciones estéricas.

### **Reacción de oxidación de ciclohexeno**

La reacción de oxidación de ciclohexeno ha sido ampliamente estudiada en presencia de diferentes agentes oxidantes, tipos de catalizadores (homogéneos y heterogéneos) y metales de transición como centros activos en dichos materiales o compuestos. Particularmente, la oxidación de esta olefina con peróxido de hidrógeno es una reacción modelo muy empleada para evaluar la actividad de catalizadores zeolíticos que contienen titanio en su estructura. La reacción puede producirse por dos mecanismos diferentes dando lugar a distintos productos en función de la ruta de reacción predominante. En la Figura 1.6 se distinguen las dos posibles vías por las que puede transcurrir la reacción de oxidación de ciclohexeno. Por un lado, dicha oxidación puede tener lugar a través de la ruptura homolítica del enlace O-O de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de manera que la reacción sucede por un mecanismo controlado por radicales libres y conduce a los productos de oxidación alílica de la olefina. Por otro lado, puede darse una transferencia heterolítica de oxígeno desde el  $\text{H}_2\text{O}_2$  a las moléculas de ciclohexeno promoviendo la formación del correspondiente epóxido, por oxidación del doble enlace, y los posibles productos derivados de él.



**Figura 1.6.** Rutas de reacción descritas en la oxidación de ciclohexeno en función del mecanismo de ruptura del enlace O–O de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A cada producto se le asigna un número romano para facilitar su identificación a lo largo del texto.

Bajo las condiciones adecuadas, la reacción de epoxidación puede finalizar con el óxido de ciclohexeno (IV) como producto o puede seguir evolucionando hacia otros productos resultantes de la apertura del anillo de epóxido, como son la ciclohexanona (V) o el 1,2-ciclohexanodiol (VI). De acuerdo con los trabajos reportados en los que se emplean Ti-zeolitas como catalizadores en la oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, estos materiales conducen siempre la reacción a través de la ruptura heterolítica del enlace O–O dando lugar a los productos resultantes de la epoxidación del doble enlace [57, 92, 93]. Según las evidencias observadas en estos estudios, la apertura del anillo de epóxido en presencia de agua o disolventes próticos, que generan el producto 1,2-ciclohexanodiol (VI) o los productos alcoxi derivados, respectivamente, se cataliza con sitios ácidos presentes en la estructura del material. Por otra parte, la reacción que transcurre a través de la ruptura homolítica del enlace O–O se ha observado como reacción secundaria en varios trabajos en los que se han empleado como catalizadores diferentes materiales que contienen Ti, entre los que se encuentran los materiales mesoporosos [94-97] y la zeolita Ti-MOR [98]. La ruta radicalaria conduce al producto hidropéroxido de 2-ciclohexeno (I) como intermedio de la reacción, que puede continuar transformándose y generar los productos 2-ciclohexen-1-ol (II) y 2-ciclohexen-1-ona (III). Es probable que esta transformación se

produzca de manera espontánea en el mismo medio de reacción o en el sistema de análisis debido a la inestabilidad propia de un hidroperóxido orgánico o, posteriormente, podría dirigirse selectivamente hacia la formación de uno u otro producto mediante el empleo del catalizador o las condiciones de reacción adecuadas en cada caso [99, 100]. El producto 2-ciclohexen-1-ona (III) tiene especial interés industrial como intermedio en la obtención de una gran variedad de productos químicos de tipo farmacéutico y fragancias [101]. Paralelamente a estas dos rutas de reacción, en presencia de algún centro de ácido puede tener lugar la reacción de hidratación del ciclohexeno, generando ciclohexanol (VII) como producto [98].

### **1.2.2. Factores que influyen en el diferente comportamiento catalítico de Ti-zeolitas y materiales TAPO**

El diferente comportamiento catalítico mostrado por los materiales microporosos de tipo  $\text{AlPO}_4$  y las zeolitas que incorporan titanio en sus estructuras se puede atribuir a diversas causas, principalmente atendiendo a la distinta composición química de sus redes tetraédricas y al entorno químico más inmediato del titanio.

Ambas redes son intrínsecamente diferentes, destacando un mayor carácter hidrofílico de las redes  $\text{AlPO}_4$  [92, 102] en contraste con la naturaleza hidrofóbica de los materiales completamente basados en redes silíceas [88, 103], debido a la densidad electrónica generada por los diferentes valores de electronegatividad de los átomos de P(V) y Al(III) (2,2 y 1,6 en la escala de Pauling, respectivamente). Los materiales zeolíticos que contienen titanio se emplean como catalizadores en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos que transcurren en fase líquida empleando una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno como oxidante. La marcada hidrofiliidad de las redes  $\text{AlPO}_4$  conducirá a la adsorción preferente de agua y de las moléculas más polares frente a los sustratos orgánicos con mayor carácter hidrofóbico. Como consecuencia, la concentración efectiva de sustrato orgánico en el interior de los canales y cavidades intracrystalinos se verá muy reducida, y por consiguiente, se obtendrá una actividad catalítica considerablemente menor. La influencia de la hidrofobicidad/hidrofiliidad en la actividad catalítica ya ha sido estudiada en Ti-zeolitas, encontrándose diferencias destacables mediante la modificación de la polaridad de sus redes o de las condiciones de reacción, tales como el uso de reactivos

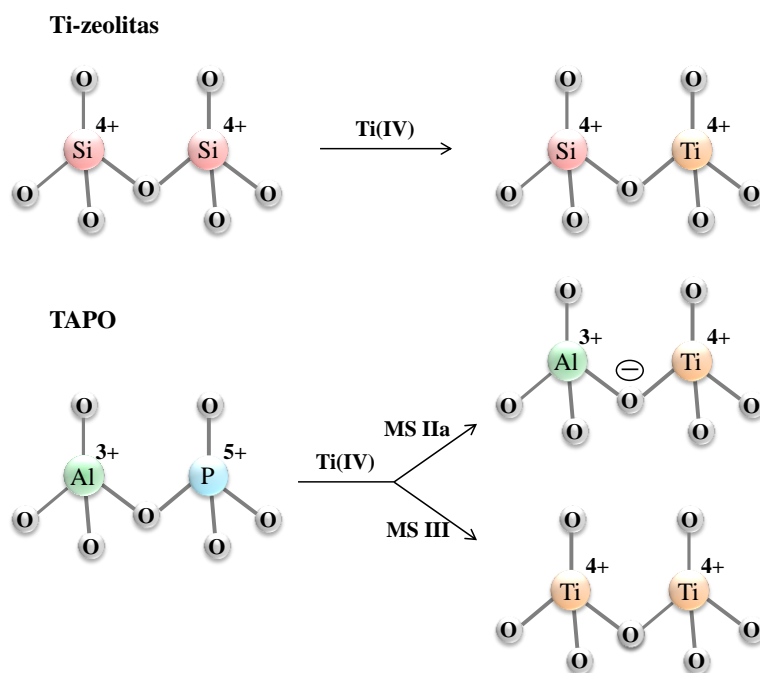
más electrofílicos o de disolventes con diferente carácter polar o prótico [57, 89, 102, 104, 105].

Un segundo factor a tener en cuenta es la acidez, indeseable para propósitos de catálisis redox como se ha observado en los estudios realizados con Ti-zeolitas que contienen Al(III) en su estructura [57, 92]. En materiales TAPO, la acidez está asociada a la incorporación de Ti(IV) en sitios de P(V) de la red  $\text{AlPO}_4$  [106]. Este mecanismo de sustitución genera una carga negativa en la estructura que debe ser compensada y da lugar a un centro ácido de tipo Brønsted que, sin embargo, no se genera cuando la incorporación de Ti(IV) se produce en sitios isoelectrónicos de Si(IV) en zeolitas que no contienen aluminio.

Por otro lado, la incorporación de Ti(IV) en la red  $\text{AlPO}_4$  o en la red de zeolitas silíceas genera en cada caso diferentes entornos químicos de los átomos de titanio [57, 102]. La sustitución isomórfica de Si(IV) por Ti(IV) en zeolitas resulta únicamente en la generación de centros tetraédricos de tipo  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  [85]. En el caso de estructuras  $\text{AlPO}_4$ , los átomos de Ti(IV) sustituyen preferentemente átomos de P(V) [68] (MS IIa en la Figura 1.4), generando enlaces Ti–O–Al, asociados a los centros ácidos descritos en el párrafo anterior. Estos entornos de tipo  $\text{Ti}(\text{OAl})_4$  podrían desfavorecer la actividad de los centros de titanio, como se deduce de la menor actividad catalítica de las Ti-zeolitas que contienen aluminio en sus redes en comparación con sus homólogas en ausencia de éste [57, 92, 107], bien por tratarse de un entorno  $\text{Ti}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$  desfavorable para la actividad catalítica del centro metálico, bien por la presencia de un centro ácido Brønsted próximo al centro redox o bien por su contribución a un aumento de la hidrofiliidad en el entorno más inmediato del centro activo. Adicionalmente, en estudios recientes la combinación de diferentes técnicas de caracterización avanzadas aplicadas al estudio de los entornos de titanio en materiales TAPO [36, 37, 108] ha permitido concluir que el Ti(IV) pueden incorporarse en la red a través de dos mecanismos, como se detalla en la Figura 1.7. No sólo pueden sustituir átomos de P(V), a través del mecanismo MS IIa, sino que, además, dos átomos de Ti(IV) pueden reemplazar simultáneamente un átomo de Al y otro de P contiguos de un par Al–O–P (MS III en la Figura 1.4), al igual que uno de los mecanismos descritos para la incorporación de Si(IV) en los materiales de tipo SAPO [34, 35], formando enlaces Ti–O–Ti [36, 37]. Este hecho también justificaría la baja actividad catalítica de los materiales TAPO, ya que lograr una actividad catalítica óptima en Ti-zeolitas requiere que los átomos de titanio estén aislados en la estructura,



es decir, el entorno  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  es particularmente favorable, y la formación de enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$  debería evitarse [109].



**Figura 1.7.** Representación esquemática de los mecanismos de sustitución isomórfica de  $\text{Ti(IV)}$  en zeolitas y en materiales TAPO.

La menor actividad catalítica de la zeolita Ti-Beta que contiene aluminio, más hidrofílica y ácida que su homóloga que no lo contiene y con probabilidad de que algunos átomos de titanio no tengan un entorno puramente silíceo [57, 92, 107], no es suficiente para identificar inequívocamente el factor más influyente en la actividad del catalizador, ya que se puede deber a cualquiera de las tres causas anteriores o a alguna combinación de ellas. Igualmente, como se mencionó en el apartado anterior, el estudio del material TAPSO-5 [88] también es insuficiente al no llevarse a cabo una comparación con el material TAPO-5 sin silicio ni con una Ti-zeolita de tamaño de poro similar. Los tres factores descritos se ven modificados con la adición de silicio, en el sentido de que se vería aumentado el entorno silíceo de titanio, incrementado el carácter hidrofóbico de la red y disminuida la acidez directamente asociada a la incorporación de titanio en sitios de fósforo, por tanto, tampoco es posible determinar el factor con mayor influencia. En cualquier caso, el entorno de coordinación del

titanio podría no ser el único factor que afecta a la actividad catalítica del material en el que se incorpora, sino que es necesario considerar el conjunto global de hidrofobicidad/hidrofilicidad, acidez y entorno de coordinación de titanio para hacer tan activos los catalizadores TAPO como las Ti-zeolitas. Por tanto, es probable que la baja actividad catalítica de los materiales TAPO pueda verse considerablemente mejorada actuando sobre alguna de las tres causas descritas y, preferiblemente, sobre más de una de ellas, modificando, por ejemplo, la hidrofilicidad del medio de reacción, provocando un cambio en el entorno de coordinación de los átomos de titanio, o ambas simultáneamente.

### 1.2.3. Descripción estructural de las topologías de los materiales obtenidos en este trabajo

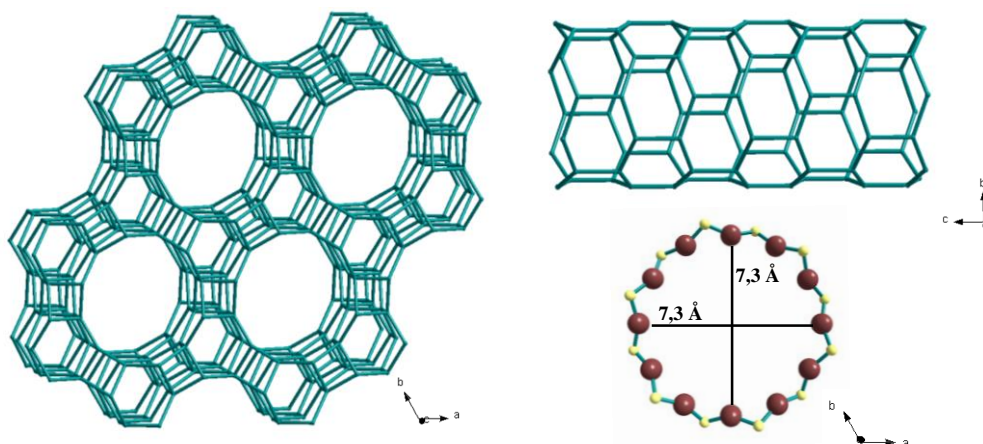
#### AIPO-5

El material que se ha preparado principalmente a lo largo de este trabajo ha sido el AIPO-5, al que le corresponde el código estructural AFI de la Asociación Internacional de Zeolitas [4, 5]. Descrito por Wilson y colaboradores en 1982 [8], fue el primer material con características de tamiz molecular y de tipo  $\text{AIPO}_4$  sintetizado.

Se trata de un material de poro grande cuya estructura, que aparece representada en la Figura 1.8, tiene simetría hexagonal  $P6/mcc$ , con parámetros de celda  $a=b=13,8 \text{ \AA}$  y  $c=8,6 \text{ \AA}$ . La estructura está compuesta por canales alternados de 4 y 6 tetraedros, orientados a lo largo del eje  $c$  y dispuestos en torno al canal principal, cilíndrico y unidireccional, también a lo largo del eje  $c$ , limitado por 12 átomos T (Al y P alternativamente) y con un diámetro libre de poro de  $7,3 \text{ \AA}$ . La celda unidad del AIPO-5 está formada por 24 átomos en coordinación tetraédrica, siendo su fórmula molecular  $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ .

Los materiales  $\text{AIPO}_4$  con estructura AFI se puede sintetizar con más de 25 aminos o compuestos de amonio cuaternario completamente diferentes en forma y tamaño, que actúan como ADE. Posiblemente esta baja especificidad se debe a que el sistema de poros cilíndricos unidireccionales y de tamaño grande no impone muchas restricciones estéricas para que las moléculas orgánicas se acoplen en su interior, pudiendo emplearse como agentes directores desde trietilamina a pirrolidina o N-

metildiciclohexilamina, siendo este último un ADE muy específico para la cristalización de AlPO-5 [110]. La diversidad de agentes directores con los que puede obtenerse sugiere, además, la elevada estabilidad termodinámica de esta estructura microporosa.



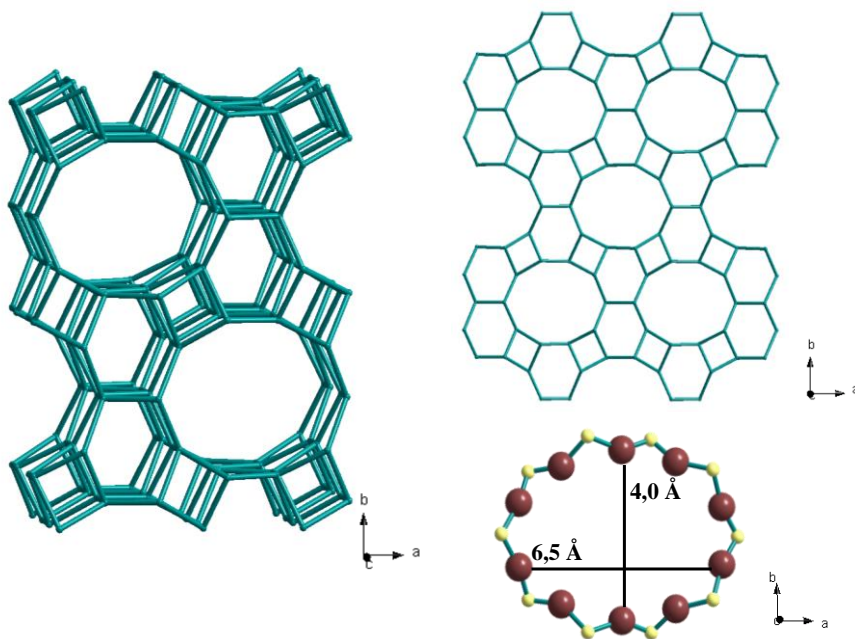
**Figura 1.8.** Estructura AFI a lo largo del eje  $c$  (izquierda) y vista del canal de 12 miembros que compone la estructura en perpendicular al eje  $c$  (derecha arriba). Anillo de 12 miembros en el plano [001] (derecha abajo).

Los átomos de Al(III) y P(V) de la red cristalina del AlPO-5 pueden ser isomórficamente sustituidos por cationes metálicos adecuados que se introduzcan en los geles de síntesis, obteniéndose esta estructura en multitud de composiciones diferentes: CoAPO-5, MnAPO-5, MgAPO-5, CrAPO-5, SAPO-5, VAPO-5 o TAPO-5 entre otros [10, 111]. Incluso se ha obtenido también su análogo silíceo, la zeolita SSZ-24 [112]. De esta manera, las aplicaciones de este material se ven muy ampliadas, al poder contar adicionalmente con las propiedades catalíticas intrínsecas de los heteroátomos incorporados en la estructura, que actuarán como centros activos en diversos procesos.

### **AlPO-11**

La estructura de AlPO-11 (AEL) cristaliza en un sistema de simetría ortorrómbica Imma, con parámetros de celda  $a=0,83$  nm,  $b=1,87$  nm y  $c=1,34$  nm. Presenta un sistema de canales unidireccionales mostrado en la Figura 1.9, con poros de entrada de tamaño mediano formados por 10 unidades tetraédricas  $\text{AlO}_4$  y  $\text{PO}_4$

alternadas, que constituyen un anillo con forma elíptica donde el espacio interno libre tiene dimensiones de 0,4 x 0,65 nm. La celda unidad está formada por 40 átomos T, siendo la fórmula molecular  $\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}$ .



**Figura 1.9.** Estructura AEL (izquierda) y distribución de poros (derecha arriba) a lo largo del eje c. Anillo de 10 miembros en el plano [001] (derecha abajo).

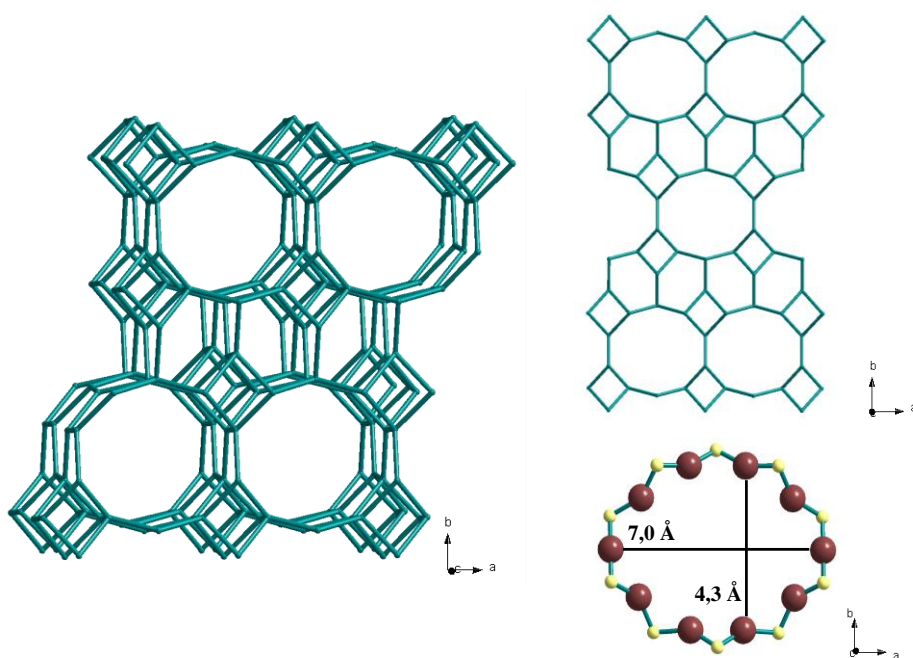
La estructura AEL puede obtenerse también empleando varias moléculas orgánicas diferentes, principalmente dialquilaminas como la dipropilamina (DPA); sin embargo, su especificidad hacia los agentes directores de estructura no es tan baja como la mostrada por la estructura AFI y el número de moléculas orgánicas que permiten la cristalización de esta estructura es más reducido. Al igual que en la red microporosa de AlPO-5, los átomos de Al(III) y/o P (V) en el AlPO-11 permiten su sustitución por un gran número de heteroátomos, obteniendo materiales como VAPO-11, FAPO-11, CoAPO-11, CrAPO-11, ZnAPO-11, SAPO-11, TAPO-11, etc. [16].

### **AlPO-41**

La última estructura preparada en este trabajo fue el AlPO-41 (AFO). Este material puramente aluminofosfato se dio a conocer en 1988 [113] tras haber sido

descrito años antes en su composición de silicoaluminofosfato, SAPO-41 [12]. Normalmente, la estructura AFO es difícil de obtener como única fase cristalina, ya que al prepararse con dipropilamina (DPA) como ADE suele competir con la cristalización de otras estructuras que también se obtienen con dicho agente director, como AEL o ATO (AlPO-31).

Los materiales AFO tienen simetría ortorrómbica  $Cmcm$ , siendo los parámetros de la celda unidad  $a=0,98$  nm,  $b=2,56$  nm y  $c=0,83$  nm. Como puede apreciarse en la Figura 1.10, la estructura está compuesta por un sistema de canales unidireccionales dispuestos a lo largo del eje  $c$ , siendo el canal principal de tamaño medio, al igual que en la estructura AEL, definido por 10 unidades tetraédricas y con forma elíptica. Sin embargo, el diámetro libre de poro de la estructura AFO es ligeramente superior al de AEL (Figura 1.9), con dimensiones de  $0,43 \times 0,70$  nm. Los canales de 10 miembros se disponen en capas interconectadas por los canales más pequeños de 4 y 6 tetraedros.



**Figura 1.10.** Estructura AFO (izquierda) y distribución de poros (derecha arriba) a lo largo del eje  $c$ . Anillo de 10 miembros en el plano  $[001]$  (derecha abajo).

La bibliografía sobre la incorporación de heteroátomos por sustitución isomórfica de los átomos de Al(III) y/o P(V) en la estructura del AlPO-41 es más

reducida que en las estructuras de AlPO-5 y AlPO-11, en cuyas redes se han introducido un gran número de iones metálicos. No obstante, se ha descrito la preparación de materiales MeAPO-41 con algunos iones metálicos, como CoAPO-41 [114], MnAPO-41 [115], VAPO-41 [116], MgAPO-41 [117] y TAPO-41 [67], además del ya mencionado material SAPO-41 [12].

### **1.3. MÉTODOS PARA LA MEJORA DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE MATERIALES $\text{AlPO}_4$ DOPADOS CON TITANIO EN PROCESOS DE OXIDACIÓN**

---

A lo largo de esta introducción, se han destacado las deficiencias catalíticas de los materiales TAPO como catalizadores en procesos de oxidación en comparación con las Ti-zeolitas. Igualmente, se han analizado las posibles causas de esa diferencia en la actividad catalítica considerando los distintos entornos de coordinación de los centros de titanio en función de la composición química de la red huésped, así como las diferencias intrínsecas de las redes basadas en  $\text{AlPO}_4$  o en  $\text{SiO}_2$ , sobre todo en cuanto a hidrofobicidad/hidrofilicidad se refiere. La conclusión principal es que, de acuerdo con los trabajos encontrados en bibliografía, la clave de la baja actividad de los TAPO respecto a las Ti-zeolitas radica en el conjunto de esas diferencias, no siendo posible determinar la influencia de cada uno de los parámetros de manera individual. Por tanto, es posible mejorar notablemente el diseño de nuevos catalizadores TAPO así como el diseño del sistema catalítico de reacción, en particular adaptándolo al carácter altamente hidrofílico de los materiales basados en redes de tipo  $\text{AlPO}_4$ , con el objetivo de mejorar el comportamiento catalítico de dichos materiales.

En este sentido, la estrategia general consiste en aprovechar las ventajas que la química de la red  $\text{AlPO}_4$  puede ofrecer respecto a la de las zeolitas y, a su vez, reducir los inconvenientes que presentan en su uso como catalizadores, una vez dopados con titanio, en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas y, en particular, de olefinas. De acuerdo con las características de los materiales  $\text{AlPO}_4$  descritas a lo largo de la introducción, la principal ventaja que ofrecen frente a las zeolitas consiste en su versatilidad a la hora de incorporar heteroátomos, ya que tanto los átomos de P(V) como los de Al(III) pueden ser isomórficamente sustituidos por los iones

adecuados. Esa versatilidad permite llevar a cabo una modificación del entorno de titanio y actuar, así, sobre dos de las posibles causas señaladas como probables de la menor actividad catalítica de los materiales TAPO frente a las zeolitas: una actividad intrínseca limitada del entorno  $\text{Ti}(\text{OAl})_4$  y la formación indeseada de un centro ácido asociado al centro rédox debido a la sustitución de  $\text{P}(\text{V})$  por  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Por otro lado, la alta hidrofiliidad de los  $\text{AlPO}_4$  se presenta como una desventaja teniendo en cuenta que los catalizadores obtenidos deben ser capaces de procesar moléculas orgánicas bastante hidrófobas. Por ello, una manera de solventar este inconveniente es adaptar las condiciones de reacción a la naturaleza del catalizador, en contraste con el empleo de las condiciones optimizadas para las Ti-zeolitas, catalizadores mucho más hidrófobos, como se ha llevado a cabo hasta ahora. En base a esto, disminuir la hidrofiliidad de la mezcla de reacción se presenta como una estrategia adecuada para mejorar la actividad catalítica de los materiales TAPO.

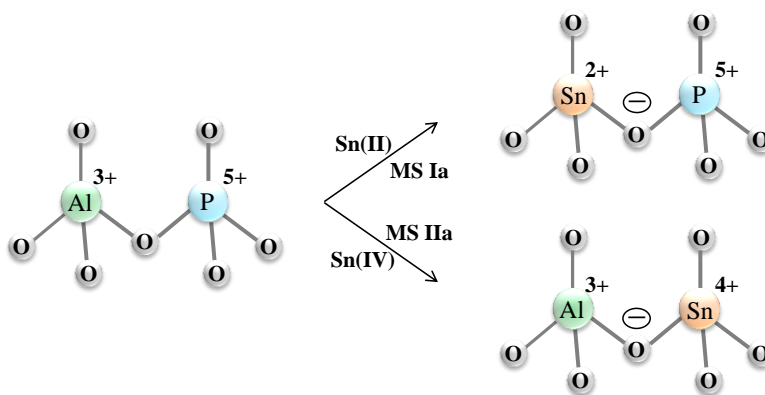
En consecuencia con lo explicado en estos párrafos, en esta tesis se abordarán diferentes estrategias abarcando aspectos desde la síntesis de catalizadores hasta la modificación del sistema de reacción.

### **1.3.1. Estrategia para alterar el entorno de coordinación de titanio en materiales $\text{AlPO}_4$**

Ya se ha comentado previamente la gran versatilidad de la red  $\text{AlPO}_4$  para incorporar heteroátomos de diferente naturaleza y en diferente estado de oxidación mediante distintos mecanismos: por sustitución de átomos de  $\text{Al}(\text{III})$ , átomos de  $\text{P}(\text{V})$ , o de un par  $\text{Al}(\text{III})\text{--P}(\text{V})$ . Esa versatilidad es especialmente relevante para cationes tetravalentes como los átomos de  $\text{Si}(\text{IV})$ , que pueden incorporarse a través de los mecanismos MS IIa y MS III (Figura 1.4), o de  $\text{Ti}(\text{IV})$  de acuerdo con los trabajos de Chiesa y colaboradores reportados recientemente [36, 37]. Los diferentes entornos de titanio en los materiales TAPO, así como la dificultad en su identificación/caracterización, suponen un inconveniente añadido para avanzar en el conocimiento del comportamiento catalítico de estos materiales y, en consecuencia, para abordar estrategias racionales para su mejora. Por tanto, el control y la homogeneización de los mecanismos de incorporación de titanio en la red  $\text{AlPO}_4$

constituyen un reto clave para que los materiales TAPO sean catalíticamente competitivos teniendo como perspectiva su posible aplicación industrial.

La versatilidad descrita de la red  $\text{AlPO}_4$  permite incorporar elementos en más de un estado de oxidación siempre que sean estables, tanto cinética como termodinámicamente, bajo las condiciones experimentales de operación durante el proceso de síntesis. Los mecanismos de sustitución de heteroátomos en la estructura de materiales  $\text{AlPO}_4$  están dominados, principalmente, por el estado de oxidación del dopante, siempre que su tamaño sea apropiado para adoptar la coordinación tetraédrica requerida por la red, lo cual no excluye, eventualmente, la coordinación de otras especies extrarred, como moléculas de agua, a los átomos tetraédricos. En ese sentido, se han descrito en bibliografía la síntesis y las propiedades catalíticas de un material  $\text{SnAPO-5}$  en el que la incorporación del heteroátomo se llevó a cabo empleando una fuente de  $\text{Sn(II)}$  o la convencional de  $\text{Sn(IV)}$  [118]. Aunque en términos generales el  $\text{Sn(IV)}$  es el estado de oxidación más estable en disolución acuosa, el  $\text{Sn(II)}$  puede ser suficientemente estable bajo las condiciones adecuadas, especialmente a valores bajos de pH [119]. De este modo, como se detalla en la Figura 1.11, la incorporación de Sn se ve preferentemente dirigida hacia las posiciones de  $\text{Al(III)}$ , por el mecanismo MS Ia, o hacia las posiciones de  $\text{P(V)}$ , por el mecanismo MS IIa, en función del estado de oxidación inicial.



**Figura 1.11.** Posibles mecanismos de incorporación de iones de Sn en diferentes estados de oxidación en una red  $\text{AlPO}_4$ .

El material  $\text{Sn(II)APO-5}$  así obtenido, resultó ser catalíticamente más activo en la reacción de acilación de anisol que los materiales  $\text{Sn(IV)APO-5}$  preparado

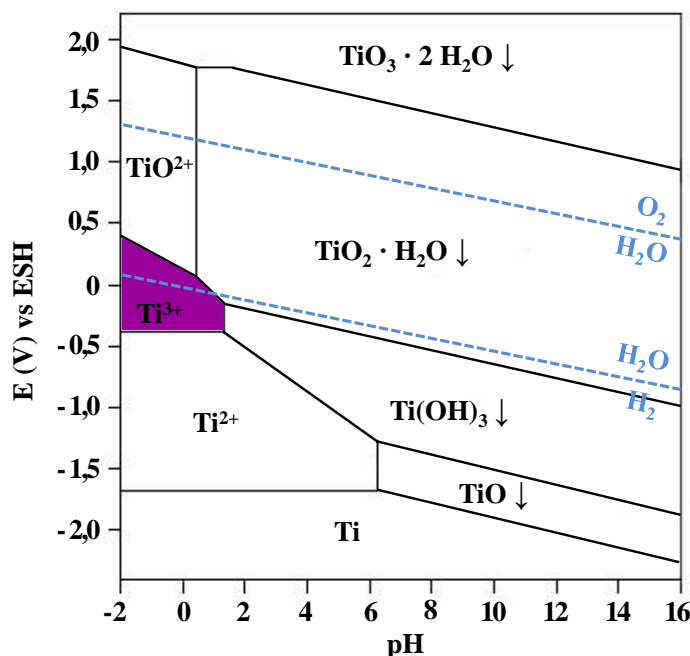


convencionalmente y SAPO-5, no sólo por obtenerse mayores conversiones sino además por mostrar una mayor velocidad de reacción. Adicionalmente, el material Sn(II)APO-5 mostró una actividad superior incluso a la de una zeolita H-Al-beta. Este resultado pone de manifiesto la posibilidad de modificar las propiedades catalíticas de los materiales  $\text{AlPO}_4$  gracias a su versatilidad en lo que a la incorporación de heteroátomos se refiere, pudiendo obtener de este modo un material que sea capaz de igualar o, incluso, superar el comportamiento de las zeolitas como catalizadores.

Aunque con otros fines diferentes a la modificación del mecanismo de incorporación del heteroátomo, en las zeolitas silíceas también se han introducido elementos metálicos en un estado de oxidación distinto del empleado habitualmente por su mayor estabilidad cinética y termodinámica. Recientemente se ha descrito la síntesis hidrotérmica de la zeolita ZSM-5 con incorporación de Mn(III) mediante un procedimiento más sencillo que los métodos convencionales necesarios para la incorporación de Mn(II), de mayor estabilidad en medio acuoso [120]. La incorporación de manganeso en la estructura zeolítica como Mn(III) está favorecida por su mayor predisposición frente a Mn(II) para sustituir átomos de Si(IV). El material resultante tiene un comportamiento remarcable como catalizador activo y selectivo en la oxidación de tolueno y alcohol bencílico.

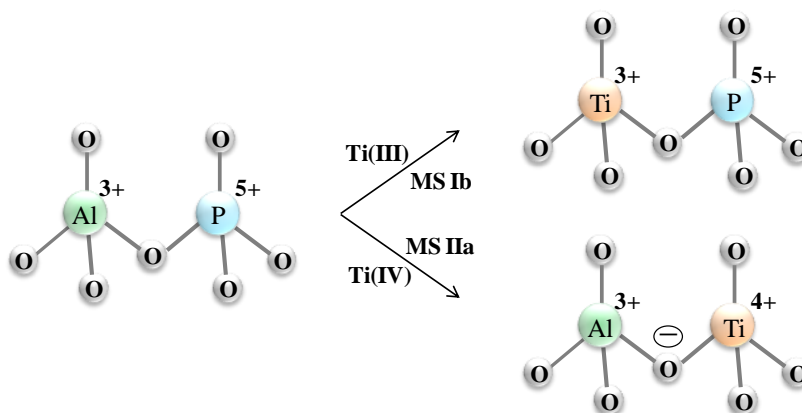
La zeolita TS-1, por su parte, ha sido preparada empleando  $\text{TiCl}_3$  como fuente de Ti(III) con el objetivo de evitar la formación indeseada de  $\text{TiO}_2$  extrarred durante la preparación del gel de síntesis [121]. En la Figura 1.12 se representa el diagrama de potencial-pH [119, 122] para diferentes especies de titanio, donde puede observarse que el Ti(III) es fácilmente oxidable por el oxígeno atmosférico, y a valores de pH superiores a 1, su oxidación por la propia agua está termodinámicamente favorecida.

Consecuentemente, el empleo de  $\text{TiCl}_3$  requiere proceder bajo atmósfera inerte para evitar su oxidación, pero ofrece la ventaja de no hidrolizarse tan fácilmente como las fuentes habituales de Ti(IV), como los alcóxidos de titanio, y disolverse perfectamente en agua contribuyendo a formar un gel homogéneo. No sólo eso, sino que además se consigue un mayor grado de cristalización de la zeolita TS-1 en un tiempo más corto [121, 123]. Esta misma estrategia también se ha llevado a cabo con el material Ti-MCM-41 con el fin de evitar la formación de  $\text{TiO}_2$  extrarred [124].



**Figura 1.12.** Diagrama de potencial-pH de titanio,  $c = 10^{-2}$  M. Las líneas azules discontinuas delimitan la zona de estabilidad de las especies en disolución acuosa. Figura adaptada de la referencia [119].

Sin embargo, la introducción de Ti(III) en el gel de síntesis en lugar de Ti(IV) no se ha estudiado hasta ahora en la preparación de materiales TAPO, procedimiento que podría resultar interesante desde el punto de vista de sus aplicaciones catalíticas dada la importancia de los materiales que contienen titanio. La incorporación como Ti(III) en un material  $\text{AlPO}_4$  conllevaría a priori un cambio en el mecanismo de sustitución isomórfica de este heteroátomo conduciendo, probablemente, a una modificación significativa en las propiedades catalíticas de los materiales TAPO. Esto se representa de manera esquematizada en la Figura 1.13, en la que se resaltan las diferencias existentes en el entorno químico de los centros de titanio dependiendo de la posición tetraédrica que ocupen preferentemente al introducirse con diferente estado de oxidación, como Ti(III) o como Ti(IV), en el gel de síntesis.



**Figura 1.13.** Representación esquemática de los posibles mecanismos de incorporación de  $\text{Ti(III)}$  o  $\text{Ti(IV)}$  en una red  $\text{AlPO}_4$ .

Mientras que el  $\text{Ti(IV)}$  se incorpora en la estructura sustituyendo preferiblemente átomos de  $\text{P(V)}$  (MS IIa), generando centros ácidos y entornos de coordinación  $\text{Ti(OAl)}_4$ , la incorporación de titanio en estado de oxidación 3+ conduciría con mayor probabilidad a la sustitución de átomos de  $\text{Al(III)}$  de la estructura (MS Ib), manteniéndose la neutralidad de la red, ya que de otro modo, la sustitución de  $\text{P(V)}$  por  $\text{Ti(III)}$  generaría dos cargas negativas difíciles de compensar con cationes extrarred, lo que desestabilizaría la estructura. Además, este tipo de sustitución llevaría a la formación de entornos de coordinación de los centros de titanio de tipo  $\text{Ti(OP)}_4$  y evitaría la formación indeseada para propósitos de catálisis redox del par  $\text{Ti-O-Ti}$ , ya que ello requeriría la sustitución de  $\text{P(V)}$  por  $\text{Ti(III)}$ , no favorecida como se acaba de explicar. Como consecuencia de lo anterior, si todos los iones de titanio se encuentran en estado de oxidación 3+, se eliminará además la heterogeneización de los entornos químicos de los átomos de titanio en los materiales TAPO convencionales.

Por otra parte, la obtención de sitios activos de tipo  $\text{Ti(OP)}_4$  debería tener efecto sobre la actividad catalítica del material resultante en contraste con los centros  $\text{Ti(OAl)}_4$  obtenidos por la incorporación de  $\text{Ti(IV)}$  en la red  $\text{AlPO}_4$ . La mayor electronegatividad de los átomos de P frente a los de Al incrementaría el carácter electrón-aceptor de los átomos de titanio a los que se encuentran coordinados y favorecería, por tanto, la interacción de los centros activos con las moléculas de reactivos con alta densidad electrónica, durante la reacción catalítica. Si esto es así, de acuerdo con la electronegatividad de los átomos en coordinación tetraédrica y de su

efecto sobre los centros de titanio a los que se coordinan, en los entornos  $\text{Ti(OP)}_4$  los átomos de P(V) retirarían más carga al centro metálico aportándole, por tanto, un carácter más electrófilo que los átomos de Al(III) de los entornos  $\text{Ti(OAl)}_4$  de los materiales TAPO obtenidos convencionalmente, así como los átomos de Si(IV) de los entornos  $\text{Ti(OSi)}_4$  generados por la incorporación de Ti(IV) en zeolitas.

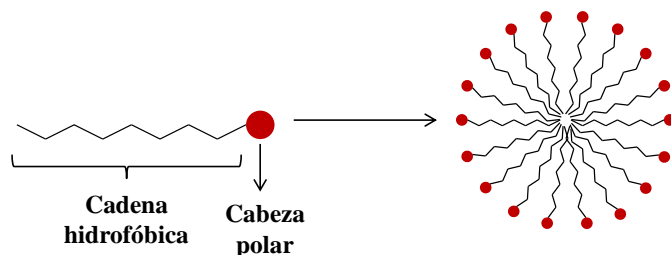
La obtención de entornos de coordinación Ti–O–P es posible teniendo en cuenta las numerosas descripciones recogidas en bibliografía de diferentes fosfatos de titanio [125-129]. Es destacable que se haya podido obtener un fosfato de titanio con estructura abierta y que contiene una cantidad equimolar de Ti(III) y Ti(IV) en su estructura [130]. Este material fue preparado mediante síntesis hidrotérmica empleando Ti metal como fuente del heteroátomo y resulta interesante que no existan en él enlaces Ti–O–Ti. Los centros de Ti(III) se encuentran en coordinación octaédrica unidos a cuatro grupos  $\text{PO}_4$  y a dos moléculas de agua en posición trans, y el estado de oxidación 3+ se mantiene inalterado durante largo tiempo incluso sin tomar ninguna precaución para evitar su oxidación. El mismo entorno de coordinación de los átomos de Ti(III) se encuentra en otro fosfato de valencia mixta Ti(III)/Ti(IV) [131]. Este material es, en realidad, un titanogalofosfato denominado como TiGaPO-1, y preparado bajo condiciones hidrotérmicas con piridina como agente director de estructura. El material obtenido también posee una estructura tridimensional abierta con los átomos de titanio en dos entornos de coordinación octaédricos diferentes,  $\text{Ti(OP)}_6$  para Ti(IV) y de nuevo  $\text{Ti(OP)}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  para Ti(III), y en ausencia de enlaces Ti–O–Ti. En este caso, la oxidación del estado de oxidación 3+ se ralentiza considerablemente al encontrarse incorporado en la estructura, pero no se evita totalmente, ya que los átomos de Ti(III) se oxidan a Ti(IV) en unos meses. En ese mismo sentido, mezclas de  $\text{TiCl}_3$  y ácido fosfórico se oxidan muy lentamente, incluso por el aire [132], de tal manera que los iones fosfato parecen ser adecuados para estabilizar las especies de Ti(III) en disolución acuosa.

Por lo tanto, la introducción de titanio en un estado de oxidación diferente del habitual, es decir, como Ti(III), en la red  $\text{AlPO}_4$  se plantea como la principal estrategia para modificar el entorno de coordinación de los sitios activos en los materiales TAPO. No obstante, otras posibles modificaciones en el entorno más cercano de los centros metálicos pueden contribuir, adicionalmente, a una mejora en el comportamiento de estos catalizadores en procesos de oxidación. Según se propone en bibliografía, las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de las Ti-zeolitas juegan un

papel importante en su actividad en reacciones de oxidación en fase líquida [102, 104]. Por consiguiente, con el fin de asemejar los entornos de Ti a los de las Ti-zeolitas más activas, se podrían preparar materiales TAPSO por co-incorporación de Si(IV) en los materiales TAPO preparados con Ti(III), al igual que se ha podido hacer con los materiales TAPO convencionales preparados con Ti(IV) [88]. De esta manera, se espera que se produzca un incremento del grado de hidrofobicidad del material, al crearse islas de silicio, y se reduzca la competencia entre las moléculas orgánicas de reactivos y las moléculas más polares, como  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por su adsorción sobre el sitio activo del material, facilitándose la interacción de las primeras con los centros activos durante la reacción catalítica. Una estrategia similar ha sido descrita para el material mesoporoso Ti-MCM-41, el cual presenta una actividad intrínseca menor que las zeolitas Ti-beta y TS-1 en la oxidación de alquenos empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, así como una menor eficiencia en la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , debido a su alta hidrofiliidad que favorece, por tanto, la adsorción de las moléculas más polares frente a los sustratos orgánicos sobre los centros de titanio [61]. En varios estudios, se llevó a cabo una sililación de la superficie del material Ti-MCM-41 para obtener un catalizador más hidrofóbico, de manera que su actividad catalítica en oxidación de olefinas con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se vio considerablemente incrementada [133, 134]. Este hecho indica que las propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas de la superficie llegan a ser tan importantes como el tipo y el número de sitios activos.

Adicionalmente, el mecanismo de incorporación de silicio, consecuentemente, el tamaño de las islas que forme, y la morfología de los cristales se pueden modificar mediante el método de síntesis empleado. En materiales de tipo SAPO se ha descrito un método alternativo basado en el uso de dos fases líquidas inmiscibles, una orgánica y otra acuosa, que forman microemulsiones. La dispersión de las fases orgánica y acuosa puede modificarse mediante el empleo adicional de surfactantes, que estabilizan la microemulsión de ambas fases y maximizan la interfase entre ellas. Los surfactantes son moléculas orgánicas constituidas por un grupo o cabeza polar y una cadena hidrocarbonada y apolar, como se muestra en la Figura 1.14. En un medio acuoso, la cadena apolar interacciona débilmente con las moléculas de agua, mientras que la cabeza polar lo hace fuertemente, provocando la orientación de las cadenas hacia el interior de la micela, formada por la asociación de varias moléculas de surfactante, y alejándolas de la fase acuosa [135]. Existen distintos tipos de surfactantes dependiendo de la naturaleza del grupo polar, pudiendo ser aniónicos, catiónicos y neutros. La carga del surfactante juega un papel importante en el proceso

de cristalización, ya que los iones cargados positivamente pueden modificar la morfología de los cristales, debido a la interacción de la cabeza del surfactante catiónico y los aniones existentes en el medio de síntesis.



**Figura 1.14.** Formación de una micela por asociación de varias moléculas de surfactante.

El efecto producido por la adición de un surfactante al gel de síntesis compuesto por dos fases inmiscibles (agua-alcohol) se ha estudiado en varios materiales de tipo SAPO [34, 136-140], observando una modificación en la distribución de silicio en la estructura y en el tamaño de los cristales obtenidos. Por tanto, parece razonable que este método alternativo de síntesis se aplique también a la síntesis de materiales TAPSO, por co-incorporación de Ti(III) y Si(IV), contribuyendo a la modificación tanto del grado de hidrofiliicidad/hidrofobicidad del material resultante como del entorno de coordinación más cercano de los centros de titanio.

### 1.3.2. Estrategia para adaptar las condiciones de reacción a la naturaleza del catalizador

De igual importancia que el diseño de los centros activos es la optimización de las condiciones de operación bajo las cuales los diferentes catalizadores de tipo zeolítico desarrollan al máximo su potencial. En ese sentido, en un estudio con Ti-zeolitas se observó que la elección del disolvente adecuado es un factor crucial para obtener el mayor rendimiento, tanto en actividad catalítica como en selectividad hacia los productos [104], y que depende básicamente de la naturaleza del catalizador empleado. Por tanto, una correcta elección de las condiciones de operación está estrechamente ligada con las propiedades del material en particular, y ambos factores deben considerarse conjuntamente para lograr una actividad catalítica óptima.

Como ya se ha mencionado anteriormente, según la bibliografía [61], el material mesoporoso Ti-MCM-41 presenta una actividad intrínseca considerablemente menor que las zeolitas TS-1 y Ti-beta en reacciones de oxidación en fase líquida con  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluida como oxidante. En dicho trabajo [61], los autores correlacionan la actividad de los tres catalizadores estudiados con su grado de hidrofobicidad: TS-1 > Ti-beta > Ti-MCM-41, en ausencia de impedimento estérico, debido a la competencia del  $\text{H}_2\text{O}$  con los reactivos más apolares en su aproximación a los átomos de titanio en el estado de transición y su facilidad para migrar a través de los canales del catalizador. Sin embargo, hay que tener en cuenta que también el entorno químico de los centros de titanio es muy diferente en el material Ti-MCM-41 respecto de los otros dos. No obstante, cuando la reacción se lleva a cabo con TBHP como oxidante, por tanto, en un medio prácticamente exento de agua, el material Ti-MCM-41 presenta no sólo una mayor selectividad hacia el oxidante que cuando se emplea  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sino también una mayor actividad, aproximándose, incluso, a la mostrada por la zeolita Ti-beta que, a diferencia de la TS-1, no presenta impedimento estérico para la difusión de este oxidante más voluminoso. Adicionalmente, cuando se elimina totalmente el agua que contiene el TBHP comercial, en baja concentración, con tamiz molecular 4A y a continuación se emplea como oxidante de la reacción, el catalizador Ti-MCM-41 presenta aún una mayor conversión [134].

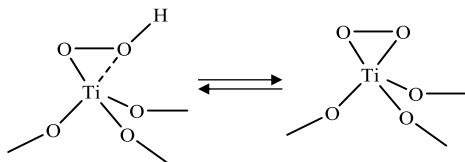
A la vista de los resultados obtenidos con Ti-zeolitas y con Ti-MCM-41, es importante tener en cuenta que los materiales basados en redes  $\text{AlPO}_4$  tienen una alta naturaleza hidrofílica, por lo que modular el carácter hidrofílico/hidrofóbico del medio de reacción resulta crítico a la hora de evaluar su comportamiento catalítico. En la Tabla 1.1 se recogen los valores de la constante dieléctrica a 20 °C del disolvente y los reactivos empleados en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluida como agente oxidante, indicativos del grado de polaridad de cada uno de los componentes y, por tanto, de su carácter hidrófilo.

**Tabla 1.1.** Constantes dieléctricas a 20 °C de los componentes iniciales en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluida como oxidante.

Componente	Acetonitrilo	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	Ciclohexeno
Constante dieléctrica <sup>a</sup>	37,5	80,4	84,2	18,3

<sup>a</sup> Valores tomados de la referencia [141].

Estos valores de constante dieléctrica muestran una diferencia importante entre la polaridad de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la polaridad de ciclohexeno, empleado como sustrato de la reacción, por lo que cabe pensar que éste último encontrará dificultades para difundir a través de los canales de un catalizador de naturaleza altamente hidrofílica y aproximarse al sitio activo en presencia de los dos primeros componentes. Generalmente, el intermedio dador de oxígeno en el proceso de epoxidación de olefinas se describe como el complejo de hidroperóxido de titanio ( $\text{Ti}-\text{OOH}$ ) bidentado [142], representado en la Figura 1.15. Cuando la reacción transcurre a través de la ruta radicalaria dando lugar a la oxidación alílica, se forma el mismo complejo ( $\text{TiOOH}$ ) pero se produce la ruptura homolítica del enlace  $\text{O}-\text{O}$  [143]. Por consiguiente, tanto si la reacción transcurre por la vía de epoxidación como por la vía de oxidación alílica, se requiere la interacción de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los centros de Ti en el catalizador [96, 143] y, previsiblemente, la olefina también tendrá que aproximarse a dichos sitios para que tenga lugar la transferencia de oxígeno. Por ello, es presumible que el proceso de oxidación se vea impedido en presencia de agua, dada su competencia con las moléculas de ciclohexeno, considerablemente menos polares, para atravesar los canales hidrofílicos del material.



**Figura 1.15.** Complejo formado como intermedio dador de oxígeno tras la interacción de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con un centro de titanio en el catalizador.

En ese sentido, cuando se empleen materiales TAPO, la eliminación del agua del sistema de reacción podría ser una buena aproximación para adecuar las condiciones del medio a la naturaleza del material. El empleo de TBHP como oxidante parece el modo más directo de lograr un sistema exento de agua; sin embargo, el tamaño de esa molécula en comparación con el tamaño de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede limitar la actividad del catalizador cuando no se trabaja con materiales con tamaño de poro tan grande como la Ti-MCM-41, que se encuentra en el rango del mesoporo. En función de la estructura del material TAPO empleado, de las dimensiones de sus canales y cavidades intracristalinos, la molécula de TBHP puede presentar problemas estéricos que dificulten su difusión por el interior de ellos, haciendo más favorable el



empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con un tamaño menos voluminoso [144]. Además, el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tiene como valor añadido su interés industrial, al tratarse de un reactivo de menor coste económico y menor impacto medio ambiental, ya que únicamente se genera agua como subproducto. Sin embargo, cuando se pretende trabajar en condiciones anhidras, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  presenta como desventaja la dificultad de manipularlo debido a su rápida descomposición a altas concentraciones con desprendimiento de importantes cantidades de oxígeno. Esto hace necesario el diseño de un sistema en el que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se encuentre diluido, en todo momento, en un disolvente, de tal manera que se evite su descomposición y el riesgo que ello conlleva, mientras se lleva a cabo la eliminación el agua del medio.

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] C. Colella, A.F. Gualtieri, Cronstedt's zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 213-221.
- [2] W. Lowenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92-96.
- [3] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, (Eds.), Introduction to zeolite science and practice, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1991, Vol. 58.
- [4] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [5] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of zeolites framework types, 6<sup>th</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, 2007
- [6] H. van Koningsveld, Compendium of zeolite framework types. Building schemes and type characteristics, Elsevier, 2007
- [7] J. García Martínez, J. Pérez Pariente, (Eds.), Materiales zeolíticos, síntesis, propiedades y aplicaciones, Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, 2002
- [8] S.T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, Crystalline metallophosphate compositions, US Patent Patent 4,310,440 (1982).
- [9] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146-1147.
- [10] B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, J.A. Martens, R.A. Schoonheydt, Transition metal ions in microporous crystalline aluminophosphates: Isomorphous substitution, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 565-577.
- [11] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Crystalline silicoaluminophosphates, US Patent Patent 4,440,871 (1984).

- [12] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092-6093.
- [13] C.A. Messina, B.M. Lok, E.M. Flanigen, Crystalline ferroaluminophosphates, US Patent Patent 4,554,143 (1985).
- [14] S.T. Wilson, E.M. Flanigen, Crystalline metal aluminophosphates, US Patent 4,567,029 (1986).
- [15] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, en: Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward (Eds.), New Developments in Zeolite Science and Technology, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1986, Vol. 28, pp. 103-112.
- [16] M. Hartmman, L. Kevan, Transition metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: location, interaction with adsorbates and catalytic properties, *Chem. Rev.* 99 (1999) 635-663.
- [17] R.M. Barrer, Syntheses and reactions of mordenite, *J. Chem. Soc.* (1948) 2158-2163.
- [18] R.M. Barrer, L. Hinds, E.A. White, The hydrothermal chemistry of silicates. Part III. Reactions of analcite and leucite, *J. Chem. Soc.* (1953) 1466-1475.
- [19] R.M. Milton, Molecular sieve adsorbents, US Patent Patent 2,882,243 (1959).
- [20] R.M. Milton, Molecular sieve adsorbents, US Patent Patent 2,882,244 (1959).
- [21] C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 1-78.
- [22] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco Jr., A.G. Dixon, R.W. Thompson, The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX, *Zeolites* 13 (1993) 645-653.
- [23] T.A.M. Twomey, M. Mackay, H.P.C.E. Kuipers, R.W. Thompson, In situ observation of silicalite nucleation and growth: A light-scattering study, *Zeolites* 14 (1994) 162-168.
- [24] C. Chang, A. Bell, Studies on the mechanism of ZSM-5 formation, *Catal. Lett.* 8 (1991) 305-316.
- [25] R.M. Barrer, P.J. Denny, Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates, *J. Chem. Soc.* (1961) 971-982.
- [26] J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, The role of templates in the synthesis of zeolites, en: J. Čejka, J. Peréz-Pariente, W.J. Roth (Eds.), *Zeolites: From Model Materials to Industrial Catalysts*, Transworld Research Network, 2008, pp. 33-62.
- [27] B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, The role of organic molecules in molecular sieve synthesis, *Zeolites* 3 (1983) 282-291.
- [28] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, Structural, synthetic and physicochemical concepts in aluminophosphate-based molecular sieves, en: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innovation in Zeolite Materials Science*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1988, Vol. 37, pp. 13-27.
- [29] M.E. Davis, R.F. Lobo, Zeolite and molecular sieve synthesis, *Chem. Mater.* 4 (1992) 756-768.

- [30] L.D. Rollmann, Templates in Zeolite Crystallization, en: R.B. King (Ed.), Inorganic Compounds with Unusual Properties-II, *Adv. Chem. Ser.*, American Chemical Society, 1979, Vol. 173, pp. 387-395.
- [31] X. Bu, P. Feng, G.D. Stucky, Host-guest symmetry and charge matching in two germanates with intersecting three-dimensional channels, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1505-1507.
- [32] K.D. Schmitt, G.J. Kennedy, Toward the rational design of zeolite synthesis: The synthesis of zeolite ZSM-18, *Zeolites* 14 (1994) 635-642.
- [33] J.A. Martens, P.A. Jacobs, Crystalline microporous phosphates: a family of versatile catalysts and adsorbents, en: J.C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), Advanced Zeolite Science and Applications, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1994, Vol. 85, pp. 653-685.
- [34] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, Synthesis of SiVPI-5 with enhanced activity in acid catalysed reactions, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 731-732.
- [35] A.M. Prakash, S. Unnikrishnan, K.V. Rao, Synthesis and characterization of silicon-rich SAPO-44 molecular sieves, *Appl. Catal., A* 110 (1994) 1-10.
- [36] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, M. Chiesa, G. Berlier, S. Van Doorslaer, Elucidating the nature and reactivity of Ti ions incorporated in the framework of AlPO-5 molecular sieves. New evidence from  $^{31}\text{P}$  HYSCORE spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7340-7343.
- [37] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, G. Berlier, M. Chiesa,  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}_2$  interaction with tetrahedral  $\text{Ti}^{3+}$  ions isomorphously substituted in the framework of TiAlPO-5. A combined pulse EPR, pulse ENDOR, UV-Vis and FT-IR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 987-995.
- [38] R.P. Townsend, E.N. Coker, Ion exchange in zeolites, en: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds.), Introduction to Zeolite Science and Practice, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2001, Vol. 137, pp. 467-524.
- [39] M.L. Meyer, C.F. Watson, R.D. Whitley, Multiple zeolite adsorbent layers in oxygen separation, US Patent Patent 5,529,610 (1993).
- [40] S.E. Maisuls, K. Seshan, S. Feast, J.A. Lercher, Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  to nitrogen over Co-Pt/ZSM-5: Part A. Characterization and kinetic studies, *Appl. Catal., A* 29 (2001) 69-81.
- [41] C.K.W. Meininghaus, R. Prins, Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 35-36 (2000) 349-365.
- [42] P. Andy, J. García-Martínez, G. Lee, H. González, C.W. Jones, M.E. Davis, Acylation of 2-methoxynaphthalene and isobutylbenzene over zeolite beta, *J. Catal.* 192 (2000) 215-223.
- [43] R.J. Pellet, G.N. Long, J.A. Rabo, Molecular sieve effects in carboniogenic reactions catalyzed by silicoaluminophosphate molecular sieves, en: Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward (Eds.), New Developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1986, Vol. 28, pp. 843-849.
- [44] M. Stöcker, Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3-48.

- [45] I.E. Maxwell, W.H.J. Stork, Hydrocarbon processing with zeolites, en: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2001, Vol. 137, pp. 747-819.
- [46] W.F. Hölderich, H. van Bekkum, Zeolites and related materials in organic syntheses. Brönsted and Lewis Catalysis, en: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2001, Vol. 137, pp. 821-910.
- [47] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, Matière synthétique cristalline poreuse constituée par des oxydes de silicium et de titane, son procédé de préparation et ses applications, US Patent Patent 4,410,501 (1983).
- [48] A. Thangaraj, M.J. Eapen, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1, *Zeolites* 12 (1992) 943-950.
- [49] C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M.A. Mantegazza, G. Bellussi, Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis, *Appl. Catal.*, A 221 (2001) 63-72.
- [50] B. Notari, Microporous crystalline titanium silicates, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253-334.
- [51] P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, Active sites and reactive intermediates in titanium silicate molecular sieves, *Adv. Catal.* 48 (2004) 1-169.
- [52] J. Weitkamp, S. Ernst, Large pore molecular sieves: Chapter 5. Catalytic test reactions for probing the pore width of large and super-large pore molecular sieves, *Catal. Today* 19 (1994) 107-149.
- [53] A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations, *Nature* 412 (2001) 423-425.
- [54] M.E. Davis, Reflections on routes to enantioselective solid catalysts, *Top. Catal.* 25 (2003) 3-7.
- [55] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, F. Corà, Chiral distributions of dopants in microporous materials: A new concept of chirality, *Microporous Mesoporous Mater.* 155 (2012) 14-15.
- [56] J. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite, *Nature* 458 (2009) 1154-1157.
- [57] A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, Activity of Ti-Beta catalyst for the selective oxidation of alkenes and alkanes, *J. Catal.* 145 (1994) 151-158.
- [58] J.C. van der Waal, M.S. Rigutto, H. van Bekkum, Zeolite titanium beta as a selective catalyst in the epoxidation of bulky alkenes, *Appl. Catal.*, A 167 (1998) 331-342.
- [59] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves—A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels, *J. Catal.* 198 (2001) 179-186.
- [60] V. Hulea, E. Dumitriu, Styrene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves with MFI, BEA and MCM-41 topologies, *Appl. Catal.*, A 277 (2004) 99-106.

- [61] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures, *J. Catal.* 156 (1995) 65-74.
- [62] C. Perego, R. Millini, Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3956-3976.
- [63] B.M.T. Lok, B.K. Marcus, E.M. Flanigen, Titanium-containing molecular sieves, U.S. Patent 4,500,651 (1985).
- [64] K.A.K. Lott, T. Nakamura, E.L. Short, C.R. Theocharis, Study of the structure and properties of TAPO-5 molecular sieve, *Catal. Lett.* 3 (1989) 371-378.
- [65] N. Ulagappan, V. Krishnasamy, Titanium substitution in silicon-free molecular sieves : anatase-free TAPO-5 and TAPO-11 synthesis and characterisation for hydroxylation of phenol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 373-374.
- [66] M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, Synthesis and characterization of a novel titanium aluminophosphate molecular sieve with ATS structure: TAPO-36, *Chem. Commun.* (1996) 47-48.
- [67] X. Jiao, D. Chen, W. Pang, Y. Yue, Solvothermal synthesis and characterization of TiAPO-41, *Mater. Lett.* 51 (2001) 236-239.
- [68] A.M. Prakash, L. Kevan, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium in titanium aluminophosphate molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 831-837.
- [69] E. Gianotti, A. Frache, S. Coluccia, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, L. Marchese, The identity of titanium centres in microporous aluminophosphates compared with Ti-MCM-41 mesoporous catalyst and titanosilsesquioxane dimer molecular complex: a spectroscopy study, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204-205 (2003) 483-489.
- [70] F.J. Luna, S.E. Ukawa, M. Wallau, U. Schuchardt, Cyclohexane oxidation using transition metal-containing aluminophosphates (MAPO-VFI), *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 405-411.
- [71] N. Novak Tusar, N. Zabukovec Logar, I. Arcon, F. Thibault-Starzyk, V. Kaucic, Isomorphous substitution of framework atoms by titanium in VPI-5 aluminophosphate molecular sieve, *Croat. Chem. Acta* 74 (2001) 837-849.
- [72] M.H. Zahedi-Niaki, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-36, *J. Catal.* 177 (1998) 231-239.
- [73] S.O. Lee, R. Raja, K.D.M. Harris, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, G. Sankar, Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a TAPO-5 catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1520-1523.
- [74] B. Notari, Titanium silicalites, *Catal. Today* 18 (1993) 163-172.
- [75] [http://www.eni.com/en\\_IT/attachments/azienda/attivita-strategie/petrolchimica/licensing/TS1-flyer-lug09.pdf](http://www.eni.com/en_IT/attachments/azienda/attivita-strategie/petrolchimica/licensing/TS1-flyer-lug09.pdf).
- [76] A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri, F. Buonomo, Process for hydroxylating aromatic hydrocarbons, GB Patent Patent 2,116,974 (1983).
- [77] P. Roffia, G. Leofanti, A. Cesana, M. Mantegazza, M. Padovan, G. Petrini, S. Tonti, P. Gervasutti, Cyclohexanone ammoximation: A break through in the 6-

- caprolactam production process, en: G. Centi, F. Trifiro (Eds.), *New Developments in Selective Oxidation*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1990, Vol. 55, pp. 43-52.
- [78] S. Tonti, P. Roffia, V. Gervasutti, Multistep process for the liquid phase ammoximation of carbonyl compounds, US Patent Patent 5,227,525 (1993).
- [79] Y. Zuo, M. Wang, W. Song, X. Wang, X. Guo, Characterization and catalytic performance of deactivated and regenerated TS-1 extrudates in a pilot plant of propene epoxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10586-10594.
- [80] M.G. Clerici, P. Ingallina, Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite, *J. Catal.* 140 (1993) 71-83.
- [81] T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa, H. Tominaga, Shape selective epoxidation of alkenes catalyzed by titanosilicate, *Chem. Lett.* (1990) 297-298.
- [82] M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: important role of the hydrophobic-hydrophilic properties of the molecular sieve, *Chem. Commun.* (1997) 795-796.
- [83] J.S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, Titanium silicalite-2 - Synthesis, characterization and catalytic properties, *Appl. Catal.* 58 (1990) L1-L4.
- [84] D.P. Serrano, H.X. Li, M.E. Davis, Synthesis of titanium-containing ZSM-48, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 745-747.
- [85] M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez Pariente, Synthesis of a titaniumsilicoaluminate isomorphous to zeolite beta and its application as a catalyst for the selective oxidation of large organic molecules, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 589-590.
- [86] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, A novel titanosilicate with MWW structure. I. Hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2897-2905.
- [87] K.A. Koyano, T. Tatsumi, Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure, *Chem. Commun.* (1996) 145-146.
- [88] A. Tuel, Synthesis, characterization, and catalytic properties of titanium silicoaluminophosphate TAPSO-5, *Zeolites* 15 (1995) 228-235.
- [89] B.Y. Hsu, S. Cheng, J.M. Chen, Synthesis and catalytic properties of Ti-substituted SAPO molecular sieves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 149 (1999) 7-23.
- [90] R.J. Mahalingam, P. Selvam, A convenient synthesis of alkyl substituted *p*-benzoquinones from phenols and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over TiAPO-5 molecular sieve catalyst, *Chem. Lett.* 28 (1999) 455-456.
- [91] S.C. Laha, R. Kumar, Highly selective epoxidation of olefinic compounds over TS-1 and TS-2 redox molecular sieves using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent, *J. Catal.* 208 (2002) 339-344.
- [92] J.C. Torres, D. Cardoso, R. Pereira, The influence of Si/Al and Si/Ti molar ratios of different [Ti, Al]-beta catalysts in the partial oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide, *Microporous Mesoporous Mater.* 136 (2010) 97-105.
- [93] M. Moliner, A. Corma, Synthesis of expanded titanosilicate MWW-related materials from a pure silica precursor, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4371-4375.
- [94] R.R. Sever, R. Alcalá, J.A. Dumesic, T.W. Root, Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 53-67.

- [95] J. Vernimmen, M. Guidotti, J. Silvestre-Albero, E.O. Jardim, M. Mertens, O.I. Lebedev, G. van Tendeloo, R. Psaro, F. Rodríguez-Reinoso, V. Meynen, P. Cool, Immersion calorimetry as a tool to evaluate the catalytic performance of titanosilicate materials in the epoxidation of cyclohexene, *Langmuir* 27 (2011) 3618-3625.
- [96] E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier, J. Kervennal, Synthesis, characterization, and activity in the epoxidation of cyclohexene with aqueous  $H_2O_2$  of catalysts prepared by reaction of  $TiF_4$  with silica, *J. Catal.* 175 (1998) 93-107.
- [97] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, Effect of the reaction conditions on the epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by silica-supported titanium derivatives, *J. Catal.* 204 (2001) 146-156.
- [98] R. Fernández, D. Cardoso, Synthesis and properties of Ti-MOR molecular sieve on the oxidation of cyclohexene: Influence of the Ti source, *Catal. Today* 107-108 (2005) 844-848.
- [99] S.M. Mahajani, M.M. Sharma, T. Sridhar, Uncatalysed oxidation of cyclohexene, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3967-3976.
- [100] H.E.B. Lempers, J.D. Chen, R.A. Sheldon, Selective decomposition of cyclohexenyl hydroperoxide to 2-cyclohexen-1-one catalyzed by chromium substituted molecular sieves, en: H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, J.B. Nagy (Eds.), *Catalysis by Microporous Materials*, Proceedings of ZEOCAT '95, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1995, Vol. 94, pp. 705-712.
- [101] K.F. Podraza, Regiospecific alkylation of cyclohexenones. A review, *Org. Prep. Proced. Int.* 23 (1991) 217-235.
- [102] T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, Direct synthesis and characterization of hydrophobic aluminum-free Ti-beta zeolite, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 75-88.
- [103] M. Sánchez-Sánchez, G. Sankar, L. Gómez-Hortigüela, NMR evidence of different conformations of structure-directing cyclohexylamine in high-doped  $AlPO_4-44$  materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 485-494.
- [104] A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, Solvent effects during the oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-beta catalyst: The influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite, *J. Catal.* 161 (1996) 11-19.
- [105] J.C. van der Waal, H. van Bekkum, Zeolite titanium beta: A versatile epoxidation catalyst. Solvent effects, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 124 (1997) 137-146.
- [106] M.H. Zahedi-Niaki, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine, Acid properties of titanium aluminophosphate molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 251-255.
- [107] M.A. Camblor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, Synthesis and catalytic activity of aluminium-free zeolite Ti-beta oxidation catalysts, *Chem. Commun.* (1996) 1339-1340.
- [108] S. Maurelli, M. Chiesa, E. Giamello, R.M. Leithall, R. Raja, A HYSCORE investigation of bimetallic titanium-vanadium microporous catalysts: elucidating the nature of the active sites, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8700-8702.

- [109] B. Notari, Synthesis and catalytic properties of titanium containing zeolites, en: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innovation in zeolite materials science*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1988, Vol. 37, pp. 413-425.
- [110] M. Sánchez-Sánchez, G. Sankar, A. Simperler, R.G. Bell, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, The extremely high specificity of N-methyldicyclohexylamine for the production of the large-pore microporous AFI material, *Catal. Lett.* 88 (2003) 163-167.
- [111] A. Manjón-Sanz, M. Sánchez-Sánchez, P. Muñoz-Gómez, R. García, E. Sastre, Non-templated intercrystalline mesoporosity in heteroatom-doped  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  using N-methyldicyclohexylamine as structure-directing agent, *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010) 331-341.
- [112] R. Bialek, W.M. Meier, M. Davis, M.J. Annen, The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , *Zeolites* 11 (1991) 438-442.
- [113] D.A. Lesch, S.T. Wilson, Crystalline aluminophosphate of the molecular-sieve type, and method for its preparation, EP Patent 0254075 (1988).
- [114] A.M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan, Synthesis, characterization, and adsorbate interactions of CoAPO-41 and CoAPSO-41 molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6819-6826.
- [115] M. Hartmann, A.M. Prakash, L. Kevan, Multinuclear MAS NMR study on the microporous aluminophosphates AlPO-41 and SAPO-41, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 723-727.
- [116] N. Venkatathri, Synthesis and characterization of vanadium containing ATO- and AFO-type molecular sieves, *Appl. Catal., A* 242 (2003) 393-401.
- [117] M. Hartmann, S.P. Elangovan, Isomerization and hydrocracking of n-decane over magnesium-containing molecular sieves with AEL, AFI, and AFO topology, *Chem. Eng. Technol.* 26 (2003) 1232-1235.
- [118] M. Sánchez-Sánchez, R. van Grieken, D.P. Serrano, J.A. Melero, On the Sn(II) and Sn(IV) incorporation into the AFI-structured  $\text{AlPO}_4$ -based framework: the first significantly acidic SnAPO-5, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6833-6841.
- [119] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, NACE International Cebelcor, Huston, 1974
- [120] Y. Meng, H.C. Genuino, C.H. Kuo, H. Huang, S.Y. Chen, L. Zhang, A. Rossi, S.L. Suib, One-step hydrothermal synthesis of manganese-containing MFI-type Zeolite, Mn-ZSM-5, characterization, and catalytic oxidation of hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8594-8605.
- [121] H. Gao, W. Lu, Q. Chen, Characterization of titanium silicalite-1 prepared from aqueous  $\text{TiCl}_3$ , *Microporous Mesoporous Mater.* 34 (2000) 307-315.
- [122] F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez, Química analítica cualitativa, Paraninfo, España, 1985
- [123] Y. Ding, Q. Gao, B. Wang, G. Li, L. Yan, J. Suo, Some new features on synthesis of titanium silicalite-1 in a non-TPAOH inorganic reactant synthetic system, *J. Porous Mater.* 12 (2005) 131-141.
- [124] J. Yu, Z. Feng, L. Xu, M. Li, Q. Xin, Z. Liu, C. Li, Ti-MCM-41 synthesized from colloidal silica and titanium trichloride: synthesis, characterization, and catalysis, *Chem. Mater.* 13 (2001) 994-998.



- [125] Y. Zhao, J. Yu, Y.-U. Kwon, Syntheses and structures of two reduced open-framework titanophosphates *Bull. Korean Chem. Soc.* 29 (2008) 805-810.
- [126] Y. Zhao, Y. Yang, X. Yang, W. Guo, A new open-structured titanophosphate with intersecting 12-ring channels, *Chem. Lett.* 36 (2007) 456-457.
- [127] C. Serre, F. Taulelle, G. Ferey, Rational design of porous titanophosphates, *Chem. Commun.* (2003) 2755-2765.
- [128] M. Paul, N. Pal, B.S. Rana, A.K. Sinha, A. Bhaumik, New mesoporous titanium-phosphorus mixed oxides having bifunctional catalytic activity, *Catal. Commun.* 10 (2009) 2041-2045.
- [129] A. Bhaumik, S. Inagaki, Mesoporous titanium phosphate molecular sieves with ion-exchange capacity, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 691-696.
- [130] S. Ekambaram, S.C. Sevov, Organically templated mixed-valent Ti(III)/Ti(IV) phosphate with an octahedral-tetrahedral open framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 372-375.
- [131] A.M. Chippindale, M.R. Grimshaw, A.V. Powell, A.R. Cowley, Topotactic oxidation of TiGaPO-1, a pyridine-templated titanium gallophosphate with a new octahedral-tetrahedral 3-D framework structure containing Ti(III)/Ti(IV), *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4121-4123.
- [132] A. Bortun, E. Jaimez, R. Llavona, J. García, J. Rodríguez, Formation of crystalline titanium(IV) phosphates from titanium(III) solutions, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 413-420.
- [133] T. Tatsumi, K.A. Koyano, N. Igarashi, Remarkable activity enhancement by trimethylsilylation in oxidation of alkenes and alkanes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by titanium-containing mesoporous molecular sieves, *Chem. Commun.* (1998) 325-326.
- [134] A. Corma, M. Domine, J.A. Gaona, J.L. Jorda, M.T. Navarro, F. Rey, J. Pérez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L.T. Nemeth, Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41, *Chem. Commun.* (1998) 2211-2212.
- [135] T.F. Tadros, (Ed.), *Surfactants*, Academic Press, Londres, 1984
- [136] M.J. Franco, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, Study of SAPO-5 obtained from surfactant-containing gels: Part 1. Crystallization parameters and mechanism of Si substitution, *Zeolites* 15 (1995) 117-123.
- [137] M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco, V. Fornés, Characterization and catalytic evaluation of SAPO-5 synthesized in aqueous and two-liquid phase medium in presence of a cationic surfactant, *J. Catal.* 173 (1998) 501-510.
- [138] J. Agúndez-Rodríguez, J. Perez-Pariente, A. Chica, A. Corma, I.A. Cody, W.J. Murphy, S.J. Linek, New catalytic silicoaluminophosphates having an AEL structure, and their use in hydroprocessing, WO Patent 61558 (1999), to EXXON-Mobil.
- [139] T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Agúndez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente, Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties, *J. Catal.* 242 (2006) 153-161.

- [140] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, Enhanced stability in the methanol-to-olefins process shown by SAPO-34 catalysts synthesized in biphasic medium, *Catal. Today* 215 (2013) 208-215.
- [141] <http://www.kabusa.com/Dilectric-Constants.pdf>.
- [142] L. Wang, G. Xiong, J. Su, P. Li, H. Guo, In situ UV raman spectroscopic study on the reaction intermediates for propylene epoxidation on TS-1, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9122-9131.
- [143] N.S. Antonova, J.J. Carbó, U. Kortz, O.A. Kholdeeva, J.M. Poblet, Mechanistic insights into alkene epoxidation with  $H_2O_2$  by Ti- and other TM-containing polyoxometalates: role of the metal nature and coordination environment, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7488-7497.
- [144] K. Lin, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, P.P. Pescarmona, Titanosilicate Beads with Hierarchical Porosity: Synthesis and Application as Epoxidation Catalysts, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13509-13518.

## ***2. OBJETIVOS***



El objetivo principal de esta tesis doctoral ha consistido en tratar de modificar las propiedades de los materiales TAPO, de tal modo que su actividad catalítica se vea mejorada y puedan ser catalizadores competitivos en aquellas reacciones en las que sus homólogos, las Ti-zeolitas, presentan una alta actividad. En base a este objetivo general y en línea con los posibles métodos o estrategias, descritos en la Introducción, que pueden contribuir a la mejora de la actividad de los materiales TAPO en procesos catalíticos, el trabajo se plantea en base a los siguientes puntos:

- ***Síntesis de materiales  $AlPO_4$  con incorporación de titanio como Ti(III), mediante sustitución isomórfica.***
  - Optimización de las condiciones de síntesis que garanticen la incorporación de este heteroátomo en dicho estado de oxidación y permitan la obtención de materiales con diferentes estructuras  $AlPO_4$ .
  - Desarrollo de estrategias de síntesis que contribuyan a la estabilización del estado de oxidación 3+ de los átomos de titanio hasta su incorporación en la estructura microporosa, mediante la adición de agentes complejantes de Ti(III) y de la disminución de pH en el gel de partida.
  - Alteración adicional del entorno de coordinación de los centros de Ti(III) y modificación del grado de hidrofiliidad por co-incorporación de silicio tanto en medio acuoso como en medio bifásico.
  - Estudio de las propiedades físico-químicas de los materiales resultantes, mediante su caracterización, tratando, especialmente, de esclarecer el entorno de coordinación en el que se encuentran los centros de titanio generados.
- ***Adecuación de las condiciones de reacción a la naturaleza de los catalizadores estudiados.***
  - Estudio de la influencia del agua en la actividad catalítica de los materiales Ti(III)APO preparados en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $H_2O_2$  en fase líquida.
  - Desarrollo de un método que permita eliminar el agua que acompaña al  $H_2O_2$  comercial del medio de reacción, sin provocar la descomposición del oxidante en altas concentraciones, así como un método de cuantificación reproducible de agua y  $H_2O_2$ .
  - Estudio del comportamiento catalítico de los diferentes materiales Ti(III)APO preparados bajo condiciones anhidras de reacción, y su comparación con los

materiales TAPO preparados de manera convencional, con incorporación de Ti(IV), y con la zeolita Ti-beta

### ***3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***





<b>3.1. Productos químicos empleados.....</b>	<b>63</b>
3.1.1. Síntesis de catalizadores .....	63
3.1.2. Ensayos de actividad catalítica .....	63
3.1.3. Análisis de muestras de reacción.....	64
3.1.3.1. Determinación iodométrica de H2O2.....	64
3.1.3.2. Calibración del cromatógrafo de gases.....	64
3.1.3.3. Gases para cromatografía .....	64
<b>3.2. Síntesis de los materiales .....</b>	<b>65</b>
3.2.1. Síntesis de AlPO-5, AlPO-11 y AlPO-41 dopados con Ti(III).....	66
3.2.2. Síntesis de Ti(III)APO-5 en presencia de agentes complejantes .....	68
3.2.3. Síntesis de Ti(III)APO-5 disminuyendo el pH del gel de partida.....	69
3.2.4. Síntesis de Ti(III)APO-5 con adición de silicio .....	70
3.2.5. Materiales empleados como referencias .....	72
<b>3.3. Calcinación de los materiales.....</b>	<b>75</b>
<b>3.4. Técnicas de caracterización .....</b>	<b>76</b>
3.4.1. Difracción de rayos X de polvo (DRX).....	77
3.4.2. Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa (DRUV-visible). .....	80
3.4.3. Análisis termogravimétrico (ATG).....	82
3.4.4. Análisis químico elemental de C, H, N (CHN) .....	83
3.4.5. Análisis elemental de Ti, Si, Al y P: espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	84
3.4.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	85
3.4.7. Adsorción-desorción de nitrógeno.....	86
3.4.8. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico en estado sólido (MAS-RMN) .....	89
3.4.9. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR).....	94
3.4.9. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) .....	96

<b>3.5. Ensayos de actividad catalítica en la oxidación de ciclohexeno .....</b>	<b>98</b>
3.5.1. Extracción del agua de la mezcla CH <sub>3</sub> CN-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % p/p .....	98
3.5.2. Puesta a punto del procedimiento de reacción.....	102
3.5.3. Condiciones de reacción .....	104
3.5.4. Análisis e identificación de reactivos y productos.....	106
3.5.5. Cálculos de conversión y selectividad a los productos de reacción..	109
 <b>Bibliografía .....</b>	 <b>111</b>

### 3.1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS

Los distintos productos químicos empleados en el desarrollo de este trabajo se describen a continuación clasificados en función de la aplicación para la que han sido utilizados.

#### 3.1.1. Síntesis de catalizadores

- Tricloruro de titanio (Sigma-Aldrich, disolución acuosa 20–30 % p/p, HCl ~10 % p/p).
- Tricloruro de titanio (Sigma-Aldrich, polvo).
- Tetraisopropóxido de titanio (Sigma-Aldrich, 97 % p/p).
- Tetraetóxido de titanio (Alfa Aesar, 99+ % p/p)
- Titanio metal (Alfa Aesar, polvo -325 mesh, 99 % p/p)
- Ácido ortofosfórico (Riedel de Haën, 85 % p/p).
- Ácido clorhídrico (Panreac, 37 % p/p)
- Hidróxido de aluminio hidratado (Sigma-Aldrich, 100 % p/p).
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Merck, 98 % p/p).
- Urea (Sigma-Aldrich, polvo 100 % p/p).
- N-metildiciclohexilamina (Sigma-Aldrich, 97 % p/p).
- Hidróxido de tetraetilamonio (Sigma-Aldrich, disolución acuosa, 35 % p/p).
- Hidróxido de tetrapropilamonio (Sigma-Aldrich, disolución acuosa, 40 % p/p).
- Dipropilamina (Sigma-Aldrich, 99 % p/p).
- 1,3-diaminopropano (Acros organics, 99 % p/p)
- 1-Hexanol (Sigma-Aldrich, 98 % p/p).
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (Sigma-Aldrich, 95 % p/p).
- Agua desionizada, H<sub>2</sub>O Milli-p (Millipore®).

#### 3.1.2. Ensayos de actividad catalítica

- Ciclohexeno (Sigma-Aldrich, 99 % p/p).
- Acetonitrilo (Scharlab, 99 % p/p).

- Peróxido de hidrógeno (Sigma-Aldrich, 30 % p/p en disolución acuosa).
- Hidroperóxido de tertbutilo (TBHP) (Sigma-Aldrich, 5,5M en decano).
- Tolueno seco (Sigma-Aldrich, 99,8 % p/p).
- Tamiz molecular 3A (Fluka)

### 3.1.3. Análisis de muestras de reacción

#### 3.1.3.1. Determinación iodométrica de $H_2O_2$

- Ácido sulfúrico (Panreac, 96 % p/p).
- Ioduro potásico (Sigma-Aldrich, 99 % p/p).
- Tiosulfato sódico (Prolabo, 0,1 mol/L).
- Heptamolibdato amónico tetrahidratado (Sigma-Aldrich, 100 % p/p).
- Almidón soluble, (Sigma-Aldrich, 100 % p/p).
- Agua desionizada,  $H_2O$  Milli-p (Millipore ®)

#### 3.1.3.2. Calibración del cromatógrafo de gases

- Ciclohexeno (Sigma-Aldrich, 99 % p/p).
- Óxido de ciclohexeno (Sigma-Aldrich, 98 % p/p).
- Ciclohexanol (Sigma-Aldrich, 99 % p/p).
- 2-ciclohexen-1-ol (Sigma-Aldrich, 95 % p/p).
- 2-ciclohexen-1-ona (Sigma-Aldrich,  $\geq 95$  % p/p).
- 1,2-ciclohexanodiol (Sigma-Aldrich, 98 % p/p).
- Acetonitrilo (Scharlab, 99 % p/p).
- Tolueno seco (Sigma-Aldrich, 99,8 % p/p).
- 1,4-Dioxano (Panreac, 100 % p/p).

#### 3.1.3.3. Gases para cromatografía

- Aire sintético. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza de 99,999 % (Air Liquid).

- Helio. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza de 99,9999 % (Air Liquid).
- Hidrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza de 99,9999 % (Air Liquid).

### **3.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES**

---

A lo largo del trabajo se han preparado diferentes materiales aluminofosfato microporosos cristalinos ( $\text{AlPO}_4$ ) mediante síntesis hidrotérmica con incorporación de Ti(III), cuyos procedimientos se detallan a continuación particularizando en cada una de las estrategias de síntesis desarrolladas. Dada la inestabilidad que el Ti(III) presenta al exponerse a la atmósfera, en la mayoría de los casos, la preparación del gel hasta el llenado y cierre de los autoclaves se realizaron en el interior de una bolsa de guantes comercial (Sigma-Aldrich) bajo atmósfera controlada de nitrógeno (Figura 3.1), por lo que los reactivos empleados, previamente pesados, a excepción de la fuente de Ti(III) que se pesa dentro de la bolsa, y todo el material necesario para la síntesis han de introducirse inicialmente en la bolsa de guantes (Figura 3.1). Antes de proceder a la preparación del gel, la bolsa de guantes se llena y se vacía al menos tres veces con nitrógeno, para evitar la presencia de aire en el sistema. Algunas de las síntesis, además, se llevaron a cabo en atmósfera ambiente sin tomar ninguna precaución para evitar la oxidación de Ti(III) por el oxígeno atmosférico.

La preparación de los geles de síntesis siempre se llevó a cabo en vasos de teflón o polipropileno, nunca de vidrio para evitar la introducción de trazas procedentes del vaso que puedan actuar como impurezas o como núcleos de cristalización y favorecer la formación de fases indeseadas.

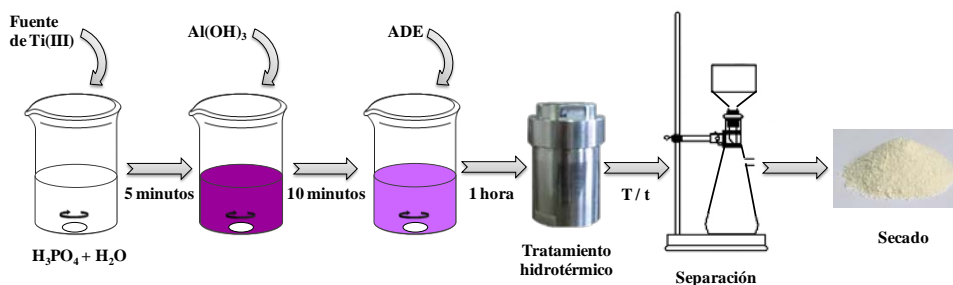


**Figura 3.1.** Fotografía del sistema para la preparación del gel de síntesis y el llenado de los autoclaves bajo atmósfera controlada de nitrógeno en el interior de una bolsa de guantes.

#### 3.2.1. Síntesis de $\text{AlPO}_5$ , $\text{AlPO}_{11}$ y $\text{AlPO}_{41}$ dopados con $\text{Ti(III)}$

En una preparación típica de los geles de síntesis, como se esquematiza en la Figura 3.2, se añadió bajo agitación magnética la cantidad necesaria de la fuente de  $\text{Ti(III)}$  sobre una disolución de ácido fosfórico (fuente de fósforo) en agua destilada, resultando en una disolución de color violeta. A continuación, se añadió lentamente la fuente de aluminio (hidróxido de aluminio) dando lugar a una suspensión que se continuó agitando durante unos 10 minutos para su homogeneización y, finalmente, se añadió gota a gota el agente director de estructura (ADE) correspondiente en cada caso. La mezcla resultante se agitó durante 1 hora para obtener un gel de color lila completamente homogéneo y, transcurrido dicho tiempo de agitación, se midió su pH. En ocasiones, tras la adición del ADE el gel se espesa considerablemente por lo que es necesario agitar con ayuda de una espátula para recuperar su fluidez y lograr una agitación magnética efectiva. El gel final así preparado se introdujo en autoclaves de acero inoxidable con fundas de teflón y con una capacidad de  $30 \text{ cm}^3$ . Seguidamente, al realizarse la mayoría de las síntesis bajo atmósfera de nitrógeno, los autoclaves cerrados se sacaron de la bolsa de guantes y se introdujeron en una estufa donde los geles fueron sometidos al tratamiento hidrotérmico en régimen estático, bajo presión autógena, a una temperatura determinada y durante el tiempo requerido para la cristalización de cada material  $\text{AlPO}_4$ .

En un experimento en particular se empleó radiación microondas para el tratamiento térmico, en lugar de la calefacción convencional en estufa. En este caso, el gel preparado se introdujo en autoclaves de teflón de 100 cm<sup>3</sup> de capacidad y se empleó un horno microondas modelo Milestone ETHOS One equipado con un termopar en el interior de uno de los autoclaves para el control de la temperatura.

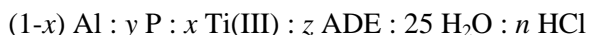


**Figura 3.2.** Esquema del proceso de síntesis de materiales AlPO<sub>4</sub> con adición de Ti(III) en el gel de síntesis.

Tras el tratamiento hidrotérmico, los autoclaves se enfriaron hasta temperatura ambiente y se abrieron en el exterior de la bolsa de guantes. Los sólidos obtenidos de color lila, indicativo de que al menos una parte del titanio presente en el sólido mantiene su estado de oxidación 3+ después del proceso de cristalización, se recuperaron por filtración, lavado con agua destilada y secado durante una noche en contacto con la atmósfera. Durante el proceso de secado, los sólidos se volvieron de color blanco-amarillento, lo que sugiere la completa oxidación de Ti(III) a su estado de oxidación más estable, Ti(IV), y a la vez de un entorno diferente al de los materiales convencionales TAPO, que son de color blanco. En algunos experimentos específicos, el autoclave se abrió en el interior de la bolsa de guantes y su contenido se filtró, lavó y secó bajo atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar en la medida de lo posible la oxidación de los centros de Ti(III) presentes en el sólido recuperado.

Como fuentes de Ti(III) se emplearon TiCl<sub>3</sub> (~10 % p/p) en disolución acuosa de ácido clorhídrico (20–30 % p/p), cuya composición exacta, facilitada por el proveedor Sigma-Aldrich, depende del lote de reactivo suministrado, o TiCl<sub>3</sub> en polvo. Como agentes directores de estructura se utilizaron N-metildiciclohexilamina (MCHA) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) en la síntesis de los materiales con estructura AIPO-5, y dipropilamina (DPA) para los materiales con estructuras AIPO-

11 y AlPO-41. De manera general, cuando se empleó la fuente de  $\text{TiCl}_3$  en disolución, la composición molar de los geles de síntesis fue:



donde  $n$  denota la relación molar  $\text{HCl}/(\text{Al}+\text{Ti})$  resultante tras su inevitable adición con la cantidad requerida de  $\text{TiCl}_3$  en disolución acuosa de  $\text{HCl}$ ,  $z$  designa la relación molar  $\text{ADE}/(\text{Al}+\text{Ti})$  que puede variar entre las diferentes síntesis para compensar los cambios de pH producidos por el  $\text{HCl}$  añadido, de tal manera que el pH del gel se ajuste a los valores adecuados para cada tipo de síntesis.

Cuando se utilizó la fuente de  $\text{TiCl}_3$  en polvo, la composición general de los geles de síntesis expresada como relación molar de los diferentes reactivos fue:



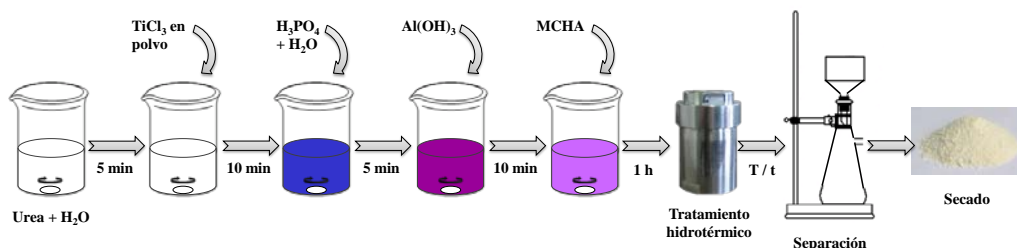
En este caso no se adicionó  $\text{HCl}$  conjuntamente con la fuente de  $\text{TiCl}_3$ , por lo que este reactivo no aparece en la composición molar ( $n=0$ ) y la relación molar  $\text{ADE}/(\text{Al}+\text{Ti})$  se mantiene constante ( $z=0,8$ ) ya que al no adicionar  $\text{HCl}$  con la fuente de  $\text{TiCl}_3$  no fue necesario compensar cambios de pH en el gel.

### 3.2.2. Síntesis de $\text{Ti(III)APO-5}$ en presencia de agentes complejantes

En esta ocasión la síntesis comenzó con la formación *in situ* de un complejo de  $\text{Ti(III)}$  y urea en el mismo vaso empleado para la preparación del gel y en atmósfera inerte, en la bolsa de guantes, para mantener el estado de oxidación 3+ del titanio. En la Figura 3.3 se muestra el procedimiento de síntesis seguido en este caso. En primer lugar se preparó una disolución de urea en agua al 50 % en peso y cuando la urea se hubo disuelto totalmente se añadió bajo agitación  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de  $\text{Ti(III)}$  obteniéndose una disolución de color azul intenso indicativo de la formación del complejo  $[\text{Ti(urea)}_6]^{3+}$  [1]. Se realizaron síntesis con diferentes cantidades de urea, la cantidad estequiométrica para la formación de dicho complejo con  $\text{Ti(III)}$ , una cantidad en exceso y otra en defecto. Transcurridos unos 10 minutos de agitación se añadieron sobre esta disolución la fuente de fósforo ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), el agua restante para completar la cantidad total necesaria en el gel y, a continuación,  $\text{Al(OH)}_3$  como fuente

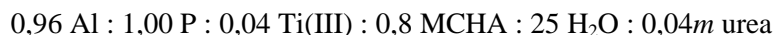


de aluminio. Tras 10 minutos adicionales de agitación se añadió el ADE (MCHA) y la suspensión resultante se agitó durante 1 hora más para tener un gel homogéneo que, después de medir su pH, fue introducido, aún bajo atmósfera controlada, en los autoclaves para proceder a su tratamiento hidrotérmico. Posteriormente, los sólidos obtenidos se recogieron por filtración, lavado y secado en el exterior de la bolsa de guantes, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior.



**Figura 3.3.** Esquema del proceso de síntesis de materiales AlPO<sub>4</sub> con adición de Ti(III) en el gel de síntesis y en presencia de urea como agente complejante.

Los materiales se prepararon con una determinada relación molar de Ti(III)/P en el gel,  $x=0,04$ . La composición general de los geles de síntesis preparados siguiendo el procedimiento descrito fue:

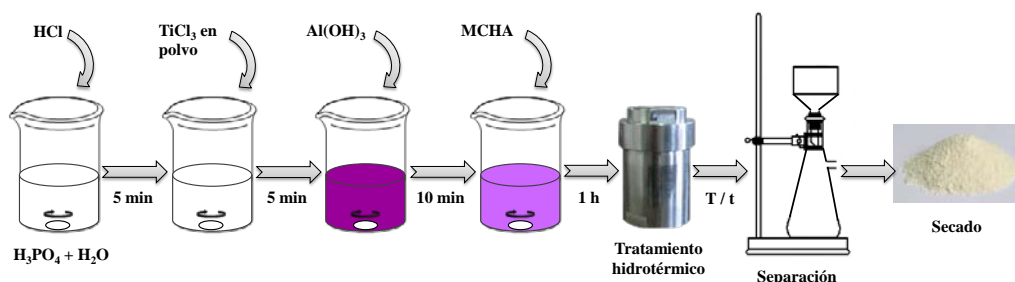


donde  $0,04m$  es la relación molar urea/P calculada en función de la relación molar Ti(III)/P deseada para la preparación del material ( $x=0,04$ ) y de la relación urea/Ti(III) ( $m$ ) empleada en cada caso (estequiométrica, en exceso de urea o en defecto).

### 3.2.3. Síntesis de Ti(III)APO-5 disminuyendo el pH del gel de partida

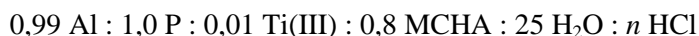
Para estudiar el efecto de la disminución de pH en el gel de síntesis sobre el material resultante, se llevaron a cabo síntesis con adición deliberada de HCl 37 % p/p empleando TiCl<sub>3</sub> en polvo como fuente de Ti(III) y realizándolas, como en la mayoría de los casos, en el interior de la bolsa de guantes bajo atmósfera inerte. El procedimiento de síntesis seguido se detalla en la Figura 3.4., siendo muy similar al proceso descrito en el apartado 3.2.1 con un paso adicional para añadir HCl sobre la disolución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en agua. Por tanto, se adicionó previamente a la fuente de Ti(III)

con el fin de que estos iones se encontraran en un medio fuertemente ácido en el que son más estables ante su posible oxidación. A continuación, se añadió  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , como fuente de aluminio, y tras unos 10 minutos de agitación se adicionó el ADE (MCHA). El gel, de color lila, se agitó durante 1 hora más y, seguidamente, se midió su pH y se procedió al tratamiento hidrotérmico de los autoclaves llenados y cerrados en el interior de la bolsa de guantes. Los sólidos obtenidos se recuperaron en el exterior de la bolsa de guantes convencionalmente, por filtración, lavado y secado durante una noche en contacto con la atmósfera ambiente.



**Figura 3.4.** Esquema del proceso de síntesis de materiales  $\text{AlPO}_4$  con adición de  $\text{Ti}(\text{III})$  y  $\text{HCl}$  para la disminución del pH del gel de síntesis.

La composición molar de los geles de síntesis preparados según este procedimiento fue:



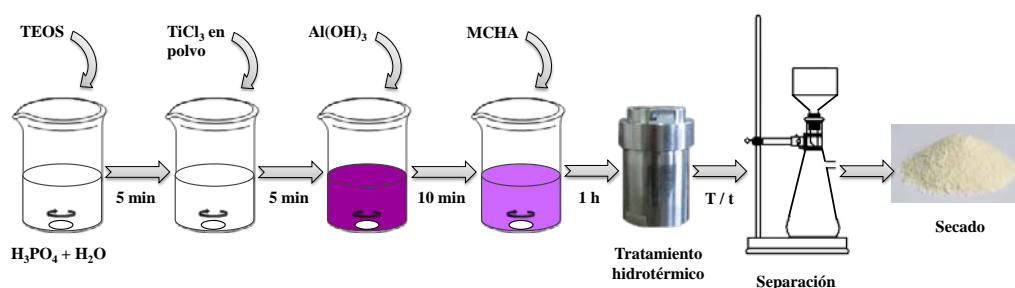
donde  $n$  corresponde a la relación molar  $\text{HCl}/\text{P}$  que se adiciona deliberadamente en la preparación de cada uno de los geles para disminuir su pH. Todos los materiales se prepararon con una relación molar  $\text{Ti(III)}/\text{P}$  dada,  $x=0,01$ .

### 3.2.4. Síntesis de $\text{Ti(III)APO-5}$ con adición de silicio

Las síntesis con adición de silicio, empleando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente, para obtener materiales tipo TAPSO, con incorporación simultánea de titanio y silicio, se llevaron a cabo preparando geles en medio acuoso o en condiciones de medio bifásico, según el procedimiento descrito anteriormente para materiales tipo SAPO [2]. Se empleó  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de  $\text{Ti(III)}$ , y desde la preparación

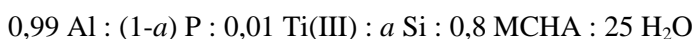
del gel hasta el llenado y cierre de los autoclaves se realizaron bajo atmósfera controlada de nitrógeno en el interior de la bolsa de guantes.

En la Figura 3.5 se esquematiza el proceso para la síntesis en medio acuoso, siendo similar al procedimiento descrito en el apartado 3.2.1 con un paso extra para la adición de la fuente de silicio (TEOS) sobre la disolución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en agua. Posteriormente se adicionaron, siempre bajo continua agitación, la fuente de Ti(III), la fuente de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y el ADE (MCHA) y se agitó el gel resultante durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se midió su pH y se introdujo en los autoclaves para el tratamiento hidrotérmico, con la posterior recuperación del producto final por filtración, lavado y secado habituales en contacto con la atmósfera ambiente.



**Figura 3.5.** Esquema del proceso de síntesis de materiales  $\text{AlPO}_4$  con adición de Ti(III) y silicio al gel de síntesis preparado en medio acuoso.

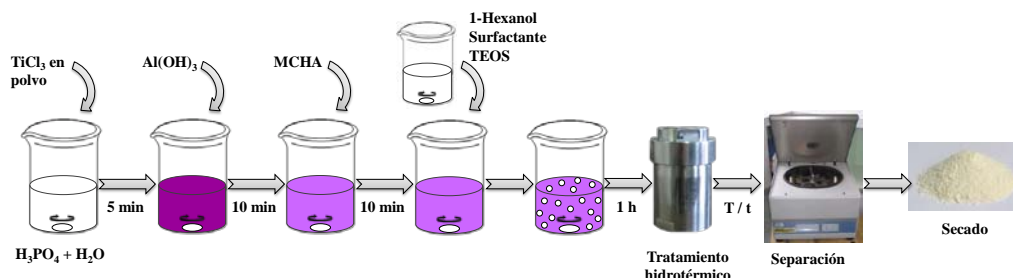
Los geles de síntesis se prepararon con la siguiente composición molar:



donde  $a$  designa la relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P})$  empleada en la síntesis de cada uno de los materiales.

Las síntesis en medio bifásico conllevan la preparación en paralelo de la fase acuosa convencional y de la fase orgánica que se adiciona sobre la primera. El gel se preparó exactamente como se describe en el apartado 3.2.1 en el interior de la bolsa de guantes y una vez añadido el ADE (MCHA) se dejó bajo agitación durante 10 minutos antes de añadir la fase orgánica. Esta segunda fase contenía la fuente de silicio, 1-hexanol como disolvente orgánico y un surfactante (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTABr) para hacer aumentar la superficie de contacto de las dos fases mediante la

creación de microemulsiones, de manera que al añadirlo sobre el gel preparado se forman micelas de la fase orgánica en la fase acuosa. A continuación el gel se agitó durante una hora más y posteriormente se midió su pH, se introdujo en los autoclaves y se sometió al tratamiento hidrotérmico.



**Figura 3.6.** Esquema del proceso de síntesis de materiales  $\text{AlPO}_4$  con adición de  $\text{Ti(III)}$  y silicio en medio bifásico.

Finalmente, los productos se recogieron por centrifugación, lavado con agua destilada y secado. En esta ocasión, las muestras se centrifugaron en lugar de filtrarlas para lograr una mejor eliminación de los restos de la fase orgánica sobrenadante.

La composición general de los geles de síntesis, en este caso fue:



donde  $a$  denota la relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P})$  y  $b$  y  $c$  corresponden a las relaciones molares 1-hexanol/ $(\text{Si}+\text{P})$  y CTABr/ $(\text{Si}+\text{P})$ , respectivamente.

Tanto en medio acuoso como en medio bifásico, todos los materiales se sintetizaron con una relación molar de  $\text{Ti(III)}/(\text{Si}+\text{P})$  constante,  $x=0,01$ .

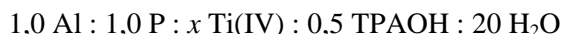
### 3.2.5. Materiales empleados como referencias

Adicionalmente, se prepararon materiales convencionales que contienen titanio, cuyas síntesis aparecen descritas en bibliografía, para emplearlos como referencia en los estudios de caracterización y de actividad catalítica de los materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  sintetizados en este trabajo con incorporación de  $\text{Ti(III)}$  como

heteroátomo en los geles de síntesis. Estos materiales fueron un AlPO-5 con introducción de Ti(IV) en el gel, una zeolita Ti-beta también preparada con Ti(IV) y un fosfato de titanio de valencia mixta que contiene Ti(III) y Ti(IV) en su estructura.

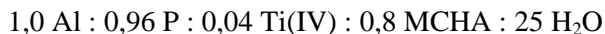
### **Ti(IV)APO-5**

En esta tesis se sintetizaron materiales TAPO convencionales con incorporación de Ti(IV) como heteroátomo en el gel de síntesis, como se ha venido haciendo tradicionalmente en los trabajos donde se estudian estos materiales, que se designan como Ti(IV)APO-5 para diferenciarlos de los materiales Ti(III)APO-5 estudiados en el presente trabajo. Por tanto, los catalizadores convencionales Ti(IV)APO-5 se prepararon siguiendo estrictamente el procedimiento descrito en la bibliografía [3, 4], empleando tetraisopropóxido de titanio como fuente de Ti(IV) e hidróxido de tetrapropilamonio como ADE, con la siguiente composición de gel:



El contenido de Ti(IV) en el gel de síntesis se varió en el rango  $x = 0,005\text{--}0,06$  con el fin de disponer de diferentes muestras que tuvieran contenidos de titanio similares a los distintos materiales Ti(III)APO preparados a lo largo de esta tesis.

Adicionalmente, se preparó otro material Ti(IV)APO-5 usando también tetraisopropóxido de titanio como fuente de Ti(IV) pero empleando en este caso N-metildiciclohexilamina (MCHA) como ADE, por ser uno de los agentes directores de estructura empleados en la preparación de los materiales Ti(III)APO-5. Para estas síntesis se adaptó el procedimiento de preparación de los geles con Ti(III) al sistema con Ti(IV) como heteroátomo. En este caso, el proceso no tiene que realizarse en condiciones de atmósfera inerte, ya que los átomos de titanio se introducen en su mayor estado de oxidación, como Ti(IV). La composición molar del gel fue:



Para la preparación del gel de síntesis, el hidróxido de aluminio se añadió sobre una disolución de ácido ortofosfórico en agua desionizada seguido, después de unos 10 minutos de continua agitación, de la adición de MCHA como ADE. Finalmente se añadió tetraisopropóxido de titanio, una vez que la mezcla era

homogénea. El gel final se agitó durante 1 hora y a continuación se introdujo en los autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de Teflón para proceder al tratamiento hidrotérmico a 175 °C durante 7 h. Posteriormente, la muestra se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó a temperatura ambiente.

#### **Ti-beta**

A efectos de poder llevar a cabo una comparación más extensa de los materiales Ti(III)APO preparados con otros ampliamente conocidos que contengan titanio, otra opción, además del material Ti(IV)APO-5, fue una Ti-zeolita. La elección de una de ellas entre las descritas con diferentes estructuras que contienen titanio es, básicamente, una elección por similitud en el tamaño del poro de entrada con la estructura AlPO-5, que presentan la mayor parte de los materiales preparados en esta tesis. Por consiguiente, se selecciona la zeolita Ti-beta con un tamaño de poro grande (12 unidades  $\text{TO}_4$ ) y una marcada actividad catalítica en reacciones de oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluida.

La zeolita Ti-beta se preparó en medio fluoruro y en ausencia de aluminio siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía [5]. La composición molar del gel fue:



La preparación del gel de este material implica, en primer lugar, la hidrólisis de las fuentes de silicio y de Ti(IV), tetraetilortosilicato (TEOS) y tetraetóxido de titanio, respectivamente. Para ello, el TEOS se adicionó a una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), que actúa como ADE, y tras unos 15 minutos de homogeneización se añadió el tetraetóxido de titanio. La mezcla se agitó vigorosamente hasta la completa evaporación del etanol y de parte del agua. Posteriormente, se añadieron bajo agitación el HF y el agua que se hubiera evaporado en exceso hasta completar la cantidad necesaria para la composición molar del gel dada, resultando en un sólido viscoso. A continuación, se mide el pH y se introduce en autoclaves de 40  $\text{cm}^3$  para proceder a su tratamiento hidrotérmico en régimen dinámico y a una temperatura de 140 °C durante 17 días.

### **Fosfato de valencia mixta Ti(III)/Ti(IV)**

Debido a que uno de los objetivos principales de esta tesis consiste en la introducción de Ti(III) en los geles de síntesis de materiales tipo  $\text{AlPO}_4$ , es importante contar con un material que contenga dicho ion en un entorno conocido, como referencia para la correcta interpretación de determinadas características físico-químicas que presenten los materiales  $\text{Ti(III)APO}$  preparados. En ese sentido, se sintetizó el material TPO-1 descrito en la bibliografía [6], un fosfato de titanio que contiene centros de fósforo tetraédricamente coordinados y unidades octaédricas de Ti(III) y de Ti(IV), donde los centros de Ti(III) se encuentran coordinados a cuatro grupos  $\text{PO}_4$  de la estructura y a dos moléculas de agua en posición trans. La síntesis se llevó a cabo empleando Ti metal como fuente inicial del heteroátomo y 1,3-diaminopropano como agente director de estructura, con la siguiente composición de gel:

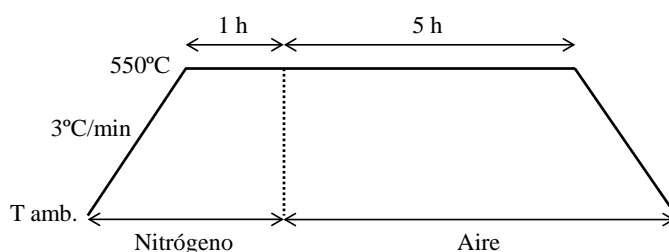


El material así preparado no contiene enlaces P–O–P ni Ti–O–Ti y los iones Ti(III) y Ti(IV) se encuentran en relación equimolar en la composición del material final  $(\text{Ti(III)Ti(IV)}-(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ diaminopropano})$ . El sólido obtenido presentó un color violeta intenso, que se conserva con el tiempo, debido a la presencia de Ti(III), que no se oxida en contacto con el oxígeno atmosférico.

### **3.3. CALCINACIÓN DE LOS MATERIALES**

Previamente a los ensayos de actividad catalítica, las moléculas orgánicas de ADE que han quedado ocluidas en los canales y cavidades internos del material durante la síntesis han de ser eliminadas, para permitir el acceso y difusión de reactivos y productos a través del espacio vacío interno de los catalizadores durante la reacción. Para ello, los materiales se calcinan en un reactor tubular vertical de vidrio que se calienta en un horno cilíndrico provisto de control de temperatura a través de un termopar introducido en una funda de vidrio que está en contacto con la muestra.

Las muestras se sometieron al programa de temperatura que se esquematiza en la Figura 3.7. En primer lugar se calentaron a una velocidad de 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 550 °C bajo una corriente de N<sub>2</sub> de 100 ml/min, lo que permite que las moléculas orgánicas de ADE comiencen a descomponerse en fragmentos más pequeños. Una vez alcanzados los 550 °C se mantuvieron a esa temperatura bajo flujo de N<sub>2</sub> durante 1 h más y, a continuación, la corriente de N<sub>2</sub> se sustituyó por una de aire de 100 ml/min manteniendo la misma temperatura durante 5 h, para luego enfriar de nuevo hasta temperatura ambiente. La eliminación completa de las moléculas orgánicas se confirmó mediante análisis termogravimétrico (ATG), como se describirá más adelante.



**Figura 3.7.** Esquema del programa de temperatura y atmósferas al que se someten las muestras durante el proceso de calcinación.

### 3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

Tras la síntesis, los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas para determinar sus propiedades físicas, químicas y morfológicas. El conocimiento de estas propiedades permitirá una posterior explicación del comportamiento catalítico de los diferentes materiales.

A continuación se describen brevemente las diferentes técnicas empleadas [7], así como los equipos en los que se realizan los análisis y las condiciones de operación en las que se llevaron a cabo las medidas.



### 3.4.1. Difracción de rayos X de polvo (DRX)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética invisible cuya longitud de onda se encuentra entre  $10^{-8}$ – $10^{-11}$  m. Se trata, por tanto, de una radiación muy energética y penetrante, capaz de atravesar cuerpos opacos, que, además, se propaga en línea recta. Por tanto, la radiación X, al ser una radiación electromagnética, tiene una naturaleza dual, ondulatoria y corpuscular, y de ello dependen los fenómenos que tienen lugar cuando un haz de rayos X interacciona con la materia [8]. Se pueden distinguir:

- Fenómenos espectroscópicos, producidos cuando la radiación, por su naturaleza corpuscular, interacciona con los átomos de la materia dando lugar a fenómenos de absorción, emisión o fluorescencia. En estos casos, hay transferencia de energía entre los fotones de la radiación y los átomos.
- Fenómenos ópticos, que se manifiestan por el carácter ondulatorio de la radiación. No se produce transferencia de energía de la radiación a los átomos de la materia y dan lugar a la refracción, reflexión y dispersión.

El fenómeno que más interesa en este trabajo es la dispersión de rayos X, que consiste en la recepción y reemisión de los rayos por los electrones de los átomos que constituyen la materia. Los haces dispersados se caracterizan por mostrar un cierto orden, mayor o menor en función del ordenamiento de los átomos en la materia que dispersa. La dispersión que se produce por la materia cuyos átomos están en posiciones ordenadas, como es el caso de los átomos de un cristal, es el fenómeno de la difracción de rayos X.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con los átomos haciendo que los electrones actúen como fuentes secundarias de nuevas ondas de rayos X con la misma longitud de onda, es decir, producen la difracción del haz. Los rayos dispersados que estén en fase darán lugar a una interferencia constructiva y se reforzarán, mientras que los rayos dispersados que no estén en fase darán lugar a una interferencia destructiva y se anularán. Por tanto, para que tenga lugar la difracción deberá cumplirse la condición de interferencia constructiva, siendo la diferencia de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos igual a un número entero de veces la longitud de onda, lo que viene definido por la ley de Bragg (ecuación 3.1).

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

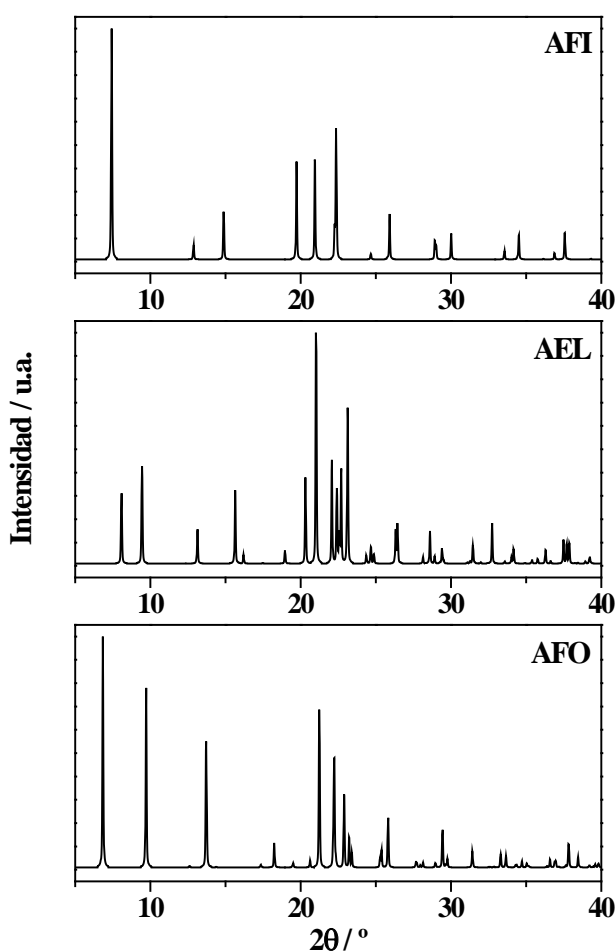
donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo formado entre el haz incidente y los planos de dispersión,  $n$  es un número entero denominado orden de la reflexión y  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X.

Al representar en el difractograma la intensidad de la radiación de las ondas difractadas que se encuentran en fase y cumplen la ley de Bragg, frente al ángulo  $2\theta$ , la posición de cada pico resultante depende del espaciado  $d_{hkl}$ , que es característico de cada especie cristalina. Por tanto, el difractograma de un material es único y característico del mismo y permite identificar o resolver su estructura. Los datos más importantes obtenidos del difractograma son la intensidad relativa y la anchura de los picos, además de la posición [9]. Cada pico obtenido, a un valor de  $2\theta$  dado, corresponde a un espaciado  $d_{hkl}$  y representa una dirección de difracción por lo que ésta depende de la geometría de la celda unidad del cristal, es decir, de su sistema cristalino y de sus parámetros de red. Las intensidades relativas de los picos vienen determinadas por la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, mientras que la anchura de los picos es un indicativo del tamaño del cristal que produce la difracción, ya que cuando éste es pequeño produce un ensanchamiento del pico.

En esta memoria se ha empleado la técnica de la difracción de rayos X de polvo para identificar las fases cristalinas de todos los materiales sintetizados y determinar la pureza de los mismos, mediante la presencia o ausencia de difracciones correspondientes a otras estructuras cristalinas. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación con los patrones característicos de dichas fases recogidos en la base de datos de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [10, 11]. Los difractogramas teóricos de las estructuras sintetizadas en este trabajo se representan en la Figura 3.8.

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales preparados fueron registrados usando un difractómetro PW 3040/60 X'Pert Pro PANalytical, empleando radiación  $K_\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), en el intervalo de ángulos  $2\theta$  entre  $4^\circ$  y  $90^\circ$ . Se usó un tamaño de paso de  $0,02^\circ/\text{min}$  y un tiempo de acumulación de 50 segundos por paso, con rendija variable.

Para la estimación de los parámetros de celda unidad, las muestras obtenidas de síntesis y filtradas y secadas en contacto con la atmósfera ambiente, y bajo atmósfera de  $N_2$  en un caso en particular, se mezclaron físicamente con Si metal, cuya reflexión (111) se tomó como referencia para la posición de los ángulos  $2\theta$  ( $28,443^\circ$ ). Estos difractogramas se registraron con un tamaño de paso de  $0,01^\circ/\text{min}$  y un tiempo de acumulación de 50 s por punto en el intervalo de ángulos  $2\theta$  de  $4$  a  $40$ . El refinamiento de los parámetros de la celda unidad de la estructura de AlPO-5 en los materiales se realizó por un ajuste de mínimos cuadrados, empleando el software CELREF. Para el ajuste se consideraron los 14 picos de difracción de la fase AFI más intensos y no solapados en el intervalo  $2\theta$  entre  $4$  y  $40^\circ$  y se ajustaron al grupo espacial de simetría P6cc [11].



**Figura 3.8.** Patrones teóricos [10] de las distintas fases cristalinas que presentan los materiales de tipo  $AlPO_4$  obtenidos en este trabajo.

### 3.4.2. Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa (DRUV-vis)

Cuando un material es irradiado con una radiación electromagnética, parte de la energía es absorbida por los átomos y moléculas del material y, como consecuencia, pasan de un estado de más baja energía o fundamental a algún estado excitado. Para que se produzca la absorción, la energía de los fotones debe ser igual a la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado, por lo que en un haz policromático sólo parte de la radiación es absorbida y el resto es transmitida. La absorción de radiación UV-visible produce transiciones electrónicas, además de cambios vibracionales y rotacionales. Por ello, dado el gran número de subniveles implicados con energías tan próximas, el espectro de absorción UV-visible de un compuesto da como resultado una banda ancha. Dicho espectro de absorción se debe por lo general a tres tipos de transiciones:

- Transiciones producidas por electrones de orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\pi$  u orbitales atómicos no enlazantes n.
- Transiciones producidas por electrones d y f. Es el caso de los metales de transición y de lantánidos y actínidos. En los metales de transición, la absorción de radiación supone el paso de un electrón de un orbital d de baja energía a otro de mayor energía. Estos saltos electrónicos son los que se denominan como transiciones d-d y son las responsables del color de los compuestos. Sus coeficientes de extinción molar suele ser bajos y, por tanto, las bandas no son muy intensas, pero están muy influidas por el entorno químico del metal. Estas transiciones tienen lugar en la región visible del espectro.
- Transiciones producidas por transferencia de carga. Se encuentran en la región UV del espectro y, generalmente, se deben al paso de electrones desde el ligando a orbitales desocupados del ion metálico, aunque, cuando se combinan metales en un estado de oxidación bajo con ligandos de gran afinidad electrónica, se produce la transferencia de carga desde un orbital localizado sobre el metal a un orbital del ligando. Los coeficientes de extinción son mucho más altos que los correspondientes a transiciones d-d, por lo que las bandas son más intensas. Al aumentar la tendencia a la transferencia electrónica, se requiere menos energía radiante y consecuentemente la absorción se produce a longitudes de onda menores.

Cuando un haz de radiación incide sobre un cuerpo, ésta puede ser transmitida, reflejada, dispersa o absorbida produciendo fluorescencia. En la espectroscopía UV-visible para el estudio de sólidos, el fenómeno de interés es la reflexión. Por tanto, la técnica empleada cuando se desea estudiar una muestra en polvo es la reflectancia difusa [12]. El espectro resultante se obtiene en porcentaje de reflexión (% R) frente a la longitud de onda. Sin embargo, este espectro no guarda relación directa entre la intensidad de la banda y la concentración, por lo que se aplica una corrección para linearizar los resultados, que es la transformación de Kubelka-Munk, expresada según la ecuación 3.2:

$$F(R) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.2)$$

donde  $F(R)$  o función de remisión es el resultado de una conversión del espectro a un formato similar a los de absorción, que puede correlacionarse con la concentración, siempre que se trate de muestras no diluidas y para valores inferiores a 3.  $R_{\infty}$  es la relación entre la reflectancia de la muestra y la de la referencia, medidas a una distancia de penetración infinita.

Cuando se analizan muestras sólidas se emplea el accesorio de reflectancia difusa o esfera integradora. Éste requiere un instrumento de doble haz con una buena óptica, buena resolución y fuentes intensas, ya que el accesorio limita la energía de entrada. Su rango de aplicación depende del material empleado como recubrimiento del interior de la esfera, pero puede extenderse desde 2500 a 180 nm. Consiste en una esfera recubierta del material de referencia o blanco y recoge las reflexiones generadas por la referencia y la muestra para dirigir las hacia el fotomultiplicador utilizado como detector.

Los espectros de UV-visible de los materiales preparados en esta tesis se registraron por reflectancia difusa en un espectrofotómetro Varian Cary 5000 equipado con una esfera integradora recubierta con el polímero sintético denominado Spectralón como referencia. Las medidas se realizaron en el rango de longitudes de onda de 200 a 2500 nm y los resultados se transformaron de acuerdo a la función de Kubelka-Munk (ecuación 3.2).

### 3.4.3. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite determinar las ganancias o pérdidas de peso de una sustancia en función de la temperatura, empleando una termobalanza [13]. La curva que representa la variación de la masa frente a la temperatura aporta información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra, así como del residuo que queda al final del análisis. En los materiales microporosos preparados, la técnica de ATG permite conocer la cantidad de sustancias adsorbidas en el interior de sus canales y cavidades, principalmente agua y moléculas orgánicas, así como tener información de los procesos de descomposición y eliminación de los mismos. En este trabajo los ATG también se han empleado para verificar la completa eliminación del agente orgánico director de estructura tras el proceso de calcinación. Además, se puede calcular el empaquetamiento de las moléculas orgánicas de ADE, o número de moléculas orgánicas ocluidas en cada celda unidad (c.u.) de la estructura, según la siguiente expresión (ecuación 3.3):

$$\text{ADE/c. u.} = \frac{\% \text{p/p orgánico} / \text{PM ADE}}{\% \text{p/p sólido} / \text{PM c.u.}} \quad (3.3)$$

donde % p/p de orgánico corresponde a la pérdida de masa del material en el rango de temperaturas de 200 a 900 °C del análisis termogravimétrico, PM ADE se refiere al peso molecular de la molécula orgánica que se empleó como agente director de estructura y PM c.u. es el peso molecular de la celda unidad de la estructura  $\text{AlPO}_4$  que presenta el material analizado.

Por otro lado, la curva obtenida al hacer la derivada (DTG) de la curva correspondiente al análisis termogravimétrico permite determinar la temperatura a la cual la velocidad de la pérdida de masa es máxima. Además, permite diferenciar de manera más clara pérdidas sucesivas a temperaturas muy próximas que en la curva de ATG no se distinguen fácilmente.

El equipo empleado para la realización de los análisis en este trabajo ha sido una termobalanza Perkin Elmer TGA7, calentando la muestra en el rango de temperatura de 25 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min bajo un flujo de aire de 40 ml/min y empleando una masa de sólido entre 5 y 15 mg.

En algunos casos, previamente a los ATG, las muestras se expusieron a una atmósfera de humedad controlada en el interior de un desecador durante un día, donde se dispuso una disolución saturada de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que proporciona un grado de humedad conocido y estable, en un amplio rango de temperatura, del 33%.

#### 3.4.4. Análisis químico elemental de C, H, N (CHN)

Las moléculas orgánicas empleadas como agentes directores de estructura en la preparación de los materiales de este trabajo están constituidas por carbono, hidrógeno y nitrógeno. El análisis químico elemental es el principal método de determinación de estos elementos mediante la técnica de la microcombustión. Esta técnica se basa en una oxidación total del material orgánico presente en la muestra, transformándose en los productos de combustión, y a través de la medida de estos gases puede determinarse la composición química. El análisis se desarrolla en varias etapas [14]:

- Desgasificación de la muestra para la eliminación de los gases que puedan interferir en la determinación.
- Combustión en flujo de oxígeno puro a 900 °C, transformándose el material orgánico que contiene la muestra en los productos de combustión  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_x$ .
- Determinación cuantitativa de los productos de combustión por diferentes técnicas como cromatografía de gases, conductividad térmica diferencial, detección por celda de infrarrojos o detección coulombimétrica.

En el presente trabajo, esta técnica ha sido empleada para comprobar la integridad de los agentes directores de estructura en el interior de los canales y cavidades de la red microporosa de los materiales sintetizados. Para ello se calcula la relación C/N experimental, mediante la ecuación 3.4, y se compara con relación teórica de la molécula.

$$\frac{C}{N} = \frac{\%C/12}{\%N/14} \quad (3.4)$$

Además, también puede determinarse el contenido de orgánico total conociendo el % de carbono, mediante la ecuación 3.5, y compararse con el contenido determinado en el ATG.

$$\%(orgánico) = \%C \frac{PM_{ADE}}{PM_C} \quad (3.5)$$

Los análisis CHN de este trabajo se llevaron a cabo empleando un analizador elemental LECO CHNS-932, siendo el contenido mínimo detectable del 0,2 % para cada elemento, y una microbalanza XP-6 Mettler Toledo para la pesada de las muestras con una resolución de 1 µg. Los productos de combustión fueron arrastrados por una corriente de helio hasta unos sensores individuales y selectivos de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O por celdas de infrarrojos. A continuación, estos gases son eliminados para poder medir el nitrógeno por conductividad térmica diferencial.

#### **3.4.5. Análisis elemental de Ti, Si, Al y P: espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES)**

La espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo es una técnica de análisis capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica con un límite de detección de ppb (µg/l). Se basa en la emisión de radiación por átomos en estado excitado que vuelven al estado fundamental, obtenidos tras someter al material a procesos consecutivos de disolución, nebulización y ruptura de enlaces. La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que permite su identificación, y la intensidad de la radiación de esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra, lo que permite su cuantificación [14].

Las muestras analizadas en este trabajo se encuentra en forma de polvo, por lo que antes de proceder a la medida es necesario llevar a cabo un proceso previo de preparación. En primer lugar, las muestras son disgregadas mediante un tratamiento de fusión alcalina, usando una mezcla fundente de metaborato de litio y tetraborato de litio de relación en peso 1:1. El fundido se recoge en una disolución de ácido nítrico al 10 % p/p. Cuando se desean analizar metales, como es el caso del titanio, la digestión de la muestra se lleva a cabo en un horno microondas, utilizando una mezcla de ácidos



nítrico, clorhídrico, fluorhídrico y fosfórico. Las disoluciones obtenidas, en ambos casos, se introducen en el espectrómetro de emisión atómica mediante un sistema de nebulización. El nebulizador transforma la muestra líquida en un conjunto de gotas muy pequeñas denominado aerosol. A continuación, la muestra transformada en un fino aerosol, se somete a un gran aporte de energía mediante un plasma de argón, capaz de provocar la excitación de los elementos presentes en la muestra. Se genera así un vapor atómico que, al estar a temperatura más elevada, está formado por una mayor proporción de átomos en estado excitado que originan la emisión de radiación cuando vuelven a su estado fundamental. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador y se obtienen los espectros de emisión.

En este trabajo, la técnica ICP-OES se ha empleado para medir las concentraciones de Ti, Si, Al y P y determinar, así, la composición química de los catalizadores. La disgregación de las muestras se realizó en un equipo de fusión automático Claisse, modelo Fluxy-30, y en un horno microondas AntonPaar 3000. Para las medidas se empleó un espectrómetro de emisión atómica ICP Winlab Optima 3300 DV Perkin-Elmer.

#### **3.4.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes de la muestra estudiada con una mayor resolución que en un microscopio óptico. Consiste básicamente en un haz fino de electrones con energía de hasta 40 kV que es enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra. El haz, proveniente de un cañón de electrones, pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido. Al impactar los electrones con la muestra tienen lugar distintos fenómenos, entre los que el más importante es la emisión de electrones secundarios, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. La señal de ambos en el detector permite obtener la imagen de la zona enfocada [15].

El microscopio electrónico de barrido, además, puede estar equipado con un sistema de análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) que permite realizar análisis químicos de una determinada región del cristal. Cuando la muestra es

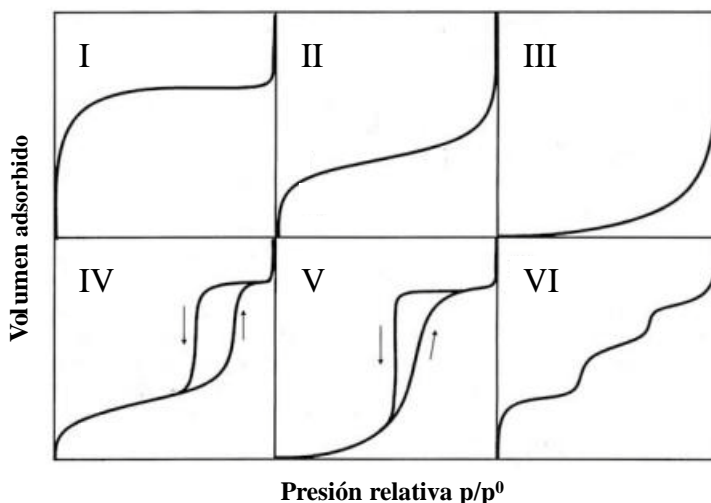
bombardeada con electrones, los átomos son excitados y la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa inferior para volver al estado fundamental da lugar a una emisión de rayos X. El análisis de esta radiación proporciona un análisis semicuantitativo de la muestra o de la región analizada, ya que cada elemento tiene un espectro de emisión característico.

La preparación de la muestra destaca por su sencillez, ya que sólo consiste en depositar una pequeña cantidad de la muestra en una cinta de carbón adhesiva de doble cara que se pega sobre el portamuestras. En general, los microscopios electrónicos de barrido requieren que la muestra sea conductora; si no lo es, es necesario llevar a cabo un recubrimiento con una fina capa de un metal para conseguir una superficie conductora, pero algunos microscopios ni siquiera lo necesitan.

Para determinar la morfología y distribución de tamaño de cristal en los materiales preparados en este trabajo, se han empleado el microscopio FEI Nova NANOSEM 230 con detector vCD, operando a 5 kV, y el microscopio Hitachi tabletop TM-1000, operando a 15 kV.

#### **3.4.7. Adsorción-desorción de nitrógeno**

La adsorción de nitrógeno es una adsorción física o fisisorción que únicamente requiere fuerzas dispersivas de atracción o de van der Waals entre las moléculas adsorbidas del gas y los átomos o iones superficiales del sólido. A una temperatura constante, en este caso, la temperatura de condensación del nitrógeno (-196 °C), el volumen de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente depende de la presión relativa del gas, lo que se representa en los diferentes tipos de isothermas. Originalmente, las isothermas de adsorción se clasificaban en cinco tipos [16], actualmente, la IUPAC reconoce seis tipos, representados en la Figura 3.9, denominados con números romanos de I a VI, y relacionados con la porosidad del sólido [17]. Los poros se han clasificado en tres rangos, atendiendo a su tamaño: microporos (0,3-2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm). Así, los materiales microporosos dan lugar a isothermas de tipo I, los no porosos o macroporosos a isothermas de tipo II, III y VI, y los mesoporosos a isothermas de tipo IV y V [18].



**Figura 3.9.** Tipos de isothermas de adsorción-desorción de gases según la clasificación de la IUPAC.

La isoterma de tipo I se caracteriza por completarse la adsorción a presiones relativas bajas. Se produce un gran aumento de la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente hay un amplio intervalo de presiones relativas en el que no se produce adsorción. El hecho de que una vez llenados los microporos no se adsorba más gas indica que no existe adsorción en multicapa como ocurre en poros de mayor tamaño como los mesoporos. En estos casos, se obtienen las isothermas de tipo IV y V, donde los poros se llenan completamente a presiones relativamente altas. En estas isothermas, además, se observa un ciclo de histéresis que está asociado a la condensación capilar del adsorbato dentro de los mesoporos. A menudo las isothermas obtenidas son mezcla de dos de ellas, debido a que en el material estudiado están presentes dos tipos diferentes de porosidad.

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados en esta tesis fueron estudiadas mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno sobre la superficie de los materiales calcinados. Mediante estos análisis se pueden determinar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro en el material.

La superficie específica se estima mediante la aplicación de diferentes métodos matemáticos, de los que el más extendido para materiales microporosos es el

modelo BET (3.6), propuesto por Brunauer, Emmett y Teller [19], que viene dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1 + (c - 1)}{V_m c} \times \frac{p}{p^0} \quad (3.6)$$

donde  $V$  es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente,  $V_m$  es el volumen adsorbido necesario para completar una monocapa del adsorbato,  $p$  es la presión de equilibrio,  $p^0$  es la presión de saturación del adsorbato y  $c$  es una constante relacionada con el equilibrio de adsorción.

De los datos experimentales de adsorción se puede representar  $p/V(p-p^0)$  frente a  $p/p^0$  y, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, obtener la constante  $c$  y el volumen de gas necesario para completar la monocapa,  $V_m$ . A continuación, el número de moléculas adsorbidas en la monocapa por gramo de sólido ( $X_m$ ) se puede calcular con la ecuación de los gases ideales (3.7):

$$P * V_m = X_m * R * T / N \quad (3.7)$$

siendo  $N$  el número de Avogadro,  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Conocido el valor de  $X_m$  se puede determinar la superficie específica ( $S_{BET}$ ) según la ecuación 3.8:

$$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g}) = X_m * A_m \quad (3.8)$$

$A_m$  es el área ocupada por cada molécula de adsorbato. En este caso, ya que el adsorbato es nitrógeno,  $A_m$  tiene un valor de  $16,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Con los datos experimentales de adsorción de nitrógeno, además, se pueden calcular el área y el volumen de microporo, utilizando el procedimiento desarrollado por de Boer [20], denominado “método de la curva  $t$ ” ( $t$ -plot) que consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. El parámetro  $t$  se define según la ecuación de Harkis y Jura (3.9) [21].

$$t(\text{\AA}) = [13,99/(0,034 - \log(p/p^0))]^{1/2} \quad (3.9)$$

La representación gráfica del volumen de gas adsorbido frente a  $t$  da lugar a una curva, y al extrapolar su parte lineal se obtiene una ordenada en el origen,  $i$ , que permite conocer el volumen de microporo del sólido según la expresión 3.10:

$$V_{\text{micro}}(\text{cm}^3/\text{g}) = 0,001547 * i \quad (3.10)$$

La pendiente de la recta corresponde al área externa, y la diferencia entre el área BET y el área externa determina el área asociada al interior de los microporos.

El análisis de las isotermas también permite estimar la distribución de tamaño de poro mediante la aplicación del método BJH (Barret-Joymer-Halenda) en la rama de adsorción o de desorción. Dicho método se basa en el concepto de la condensación capilar y, por ello, ha de aplicarse a los materiales que contengan mesoporos.

En este trabajo, las muestras calcinadas fueron analizadas mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un equipo ASAP Micromeritics 2420, empleando unos 100 mg de sólido. En primer lugar, se realizó un pretratamiento de desgasificación de las muestras durante 16 h a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo alto vacío, con objeto de eliminar cualquier molécula adsorbida en la superficie del material calcinado (principalmente agua) y que esté libre para la adsorción de nitrógeno.

#### **3.4.8. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico en estado sólido (MAS-RMN)**

La resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con espín diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo. El fenómeno de RMN se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos de los átomos ( $\mu_n$ ) con el campo magnético externo ( $B_0$ ), que produce la separación de los niveles degenerados de energía del espín nuclear. De este modo, pueden inducirse transiciones entre ellos, como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética determinada, siempre que se cumpla la condición de resonancia, expresada en la ecuación 3.11:

$$2\pi\nu_0 = \gamma H_0 \quad (3.11)$$

donde  $\nu_0$  es la frecuencia de resonancia o frecuencia de Larmor,  $H_0$  es la intensidad del campo magnético externo y  $\gamma$  es la constante giromagnética del núcleo estudiado.

La interacción de los momentos  $\mu_n$  con los campos magnéticos creados por otros átomos origina una modificación de los niveles de energía que a su vez causa variaciones en la posición y forma de las líneas del espectro RMN. Por ejemplo, el efecto de apantallamiento producido por los electrones que rodean a cada núcleo provoca una variación de la frecuencia de resonancia característica de un átomo en un determinado entorno químico. Esa variación de la frecuencia de resonancia es lo que se conoce como desplazamiento químico, que se expresa en partes por millón (ppm) respecto a un compuesto de referencia. La determinación de los desplazamientos químicos permite obtener información sobre el entorno local de los núcleos analizados [22].

Cuando se registra el espectro de RMN, cada núcleo se ve afectado por el campo magnético, así como por los campos creados en su entorno por los núcleos cercanos y por la distribución electrónica. Estas interacciones nucleares van a depender de la orientación de las moléculas. En los espectros registrados en disolución, las interacciones se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, dando lugar a señales estrechas. Por el contrario, en estado sólido la movilidad está muy restringida, y se obtienen por tanto señales anchas, como resultado de la suma de las señales de todas las posibles orientaciones. Como consecuencia de estos ensanchamientos, es posible que no se puedan resolver señales correspondientes a átomos de distintos entornos. Las interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar [23]. Por este motivo, se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de sólidos de alta resolución, conservando toda la información posible aportada por estas interacciones.

Uno de los métodos de alta resolución es la técnica del giro al ángulo mágico (MAS, *Magic Angle Spinning*), que será empleada para registrar todos los espectros de RMN de sólidos de este trabajo. Consiste en una rotación de la muestra a velocidad muy rápida (varios kHz o miles de giros por segundo) en torno a un eje inclinado con un ángulo de  $54^\circ 44'$  respecto a la dirección del campo magnético externo,  $B_0$  [24]. De este modo, se elimina el ensanchamiento de la señal debido a las interacciones

dipolares entre núcleos y las anisotropías del desplazamiento químico, mientras que las interacciones cuadrupolares se reducen parcialmente quedando interacciones cuadrupolares de segundo orden residuales.

Una segunda técnica introducida para el registro de espectros de RMN de sólidos con mayor resolución es la polarización cruzada (CP, *Cross Polarization*). Mediante el empleo de esta técnica se consigue incrementar la sensibilidad de los núcleos poco abundantes en la naturaleza gracias a la transferencia de polarización de los protones ( $^1\text{H}$ ) a los núcleos cercanos más insensibles, generalmente  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  o  $^{29}\text{Si}$  [25]. Asimismo, esta técnica puede ser útil en el estudio de la estructura del sólido, incluso aunque la transferencia de polarización se produzca a átomos muy sensibles, como es el caso de  $^{31}\text{P}$ . Debido a que el proceso de CP depende de los acoplamientos dipolares heteronucleares, ocurrirá más rápido y dará una señal más intensa cuanto más cercanos se encuentren los núcleos involucrados.

Los espectros de RMN MAS de los materiales preparados en este trabajo fueron registrados en un espectrómetro Bruker AV-400-WB, usando una sonda de 4 mm y una velocidad de rotación de 10 kHz en todos los casos. Los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  se registraron operando a 161,97 MHz, el pulso aplicado fue de 3  $\mu\text{s}$ , con un ángulo de  $\pi/4$  rad y un tiempo de 100 s (200 s en un experimento en particular) entre dos adquisiciones consecutivas. Los espectros con polarización cruzada de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  fueron adquiridos usando pulsos de  $\pi/2$  rad de 3  $\mu\text{s}$  para  $^1\text{H}$  (operando a 400 MHz), con un tiempo de contacto de 3 ms y un tiempo entre adquisiciones de 4 s. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  fueron adquiridos operando a 104,26 MHz y aplicando un pulso de 0,4  $\mu\text{s}$  de duración y un ángulo de  $\pi/30$  rad, con un tiempo entre adquisiciones de 2 s. Finalmente, los espectros con polarización cruzada de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$  se registraron operando a 79,5 MHz y aplicando pulsos de  $\pi/2$  rad de 3  $\mu\text{s}$  para  $^1\text{H}$  (operando a 400 MHz), con un tiempo de contacto de 6 ms y un tiempo entre adquisiciones de 5 s. Los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  fueron simulados usando el programa Dmfit, diseñado por Massiot y colaboradores [26].

### **Espectroscopía de RMN MAS de $^{31}\text{P}$ y RMN MAS con CP de $^1\text{H}$ a $^{31}\text{P}$**

La resonancia magnética nuclear aplicada a los núcleos de fósforo no sólo permite discernir su estado de coordinación sino que, además, puede ofrecer claros indicios de la incorporación de heteroátomos Me en la estructura, ya que su presencia

en la segunda esfera de coordinación de fósforo implica la aparición de señales adicionales P(4-n Al, n Me) a campo más bajo que la(s) obtenida(s) en su ausencia correspondientes al entorno P(4Al). Además, es posible determinar la relación P/Me y cuantificar la incorporación del heteroátomo en la estructura, que complementa a la composición global del sólido obtenida por técnicas de análisis químico [27-29].

La técnica de polarización cruzada de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  permite determinar la presencia de átomos de fósforo que tienen en su entorno más cercano un núcleo  $^1\text{H}$  con muy baja movilidad. En su caso, la transferencia de polarización provoca un incremento en la intensidad de las señales de fósforo, que es mayor cuanto menor es la distancia entre los núcleos de protón y de fósforo y cuanto menor es la movilidad de las especies involucradas.

#### **Espectroscopía de RMN MAS de $^{27}\text{Al}$**

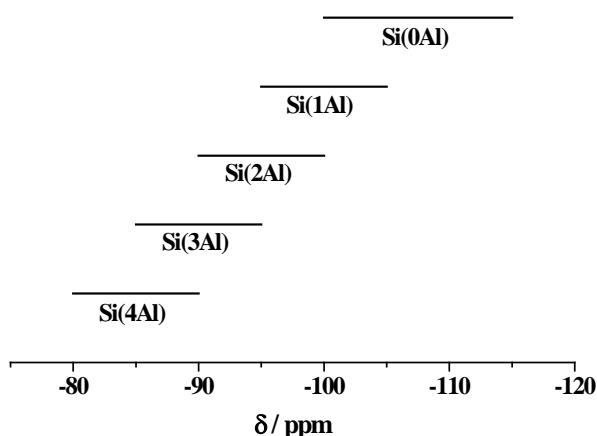
El estudio por resonancia magnética nuclear de los núcleos de aluminio permite identificar su presencia en distintos estados de coordinación, ya que el valor de desplazamiento químico de los átomos de aluminio tetracoordinados (tetraédricos), pentacoordinados y hexacoordinados (octaédricos) es muy diferente. Las señales aparecen a campos más altos conforme aumenta el número de coordinación del poliedro. La resolución entre diferentes sitios cristalográficos con la misma coordinación raramente se consigue con la técnica MAS debido al carácter cuadrupolar de este núcleo ( $I = 5/2$ ).

#### **Espectroscopía de RMN MAS con CP de $^1\text{H}$ a $^{29}\text{Si}$**

La espectroscopía de RMN de  $^{29}\text{Si}$  se empleó para estudiar la incorporación de silicio en los materiales preparados en presencia de este heteroátomo. Dada su baja abundancia natural (4,7 %) y la no disponibilidad de rotores que admitan gran cantidad de muestra, los espectros se registraron empleando la técnica de CP, para obtener espectros con relación señal/ruido aceptables en tiempos razonables (de hasta 60 horas). Con una muestra en particular, se comprobó que la distribución de señales no se modificaba por la aplicación de la técnica CP frente a la dada por los espectros registrados con pulsos directos y sencillos de  $^{29}\text{Si}$ .



Como se describió en la Introducción, cuando el Si se incorpora en una red  $\text{AlPO}_4$ , puede hacerlo mediante dos posibles mecanismos, sustituyendo un átomo de P y generando una carga negativa en la red, MS IIa, o reemplazando dos átomos vecinos de Al y P por otros dos átomos de Si, MS III. Generalmente, la incorporación de Si en la red  $\text{AlPO}_4$  tiene lugar a través de una combinación de ambos mecanismos y, de ese modo, se generan los cinco posibles entornos de Si que se pueden encontrar en la estructura, que, de manera convencional, se designan como  $\text{Si}(n\text{Al})$ , donde  $n$  es un número entero que puede variar entre 0 y 4. El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  muestra señales en una región amplia, que abarca de -80 a -115 ppm (Figura 3.10), que se corresponden con los diferentes entornos  $\text{Si}(n\text{Al})$ . Cada átomo de Al que se enlaza al tetraedro  $\text{SiO}_4$  provoca un desplazamiento de la señal de unas 5 ppm hacia campo más bajo [23, 30]. Las señales que aparecen a mayor desplazamiento químico, corresponden a átomos de Si rodeados de 4 átomos de aluminio en su segunda esfera de coordinación, es decir entornos  $\text{Si}(4\text{Al})$ . La aparición de estas señales indica la sustitución de P por Si a través del mecanismo MS IIa. Las señales a menor desplazamiento químico se atribuyen a átomos de Si rodeados por otros cuatro átomos de Si, por tanto, entornos  $\text{Si}(0\text{Al})$ , que indica la incorporación del heteroátomo a través del mecanismo MS III, generando dominios de silicio en el sólido [31]. Las señales intermedias  $\text{Si}(4-n\text{Al}, n\text{Si})$  con  $0 > n > 4$  certifican la existencia de la combinación de los mecanismos MS IIa y MS III.



**Figura 3.10.** Representación esquemática del rango de desplazamientos químicos en el espectro de RMN MAS de los diferentes entornos de Si en materiales  $\text{AlPO}_4$  dopados con este heteroátomo.

### **3.4.9. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)**

Un sistema que contiene dipolos magnéticos, denominado, en general, sistema paramagnético, puede interactuar con la componente magnética de la radiación electromagnética en el rango de microondas. Cuando tal sistema es irradiado en un rango amplio de frecuencias, en general no se observan absorciones de radiación atribuibles a la interacción magnética, excepto cuando dicho sistema se somete a un campo magnético. En ese caso, se puede observar absorción de radiación debida a transiciones de dipolo magnético que ocurren a frecuencias características.

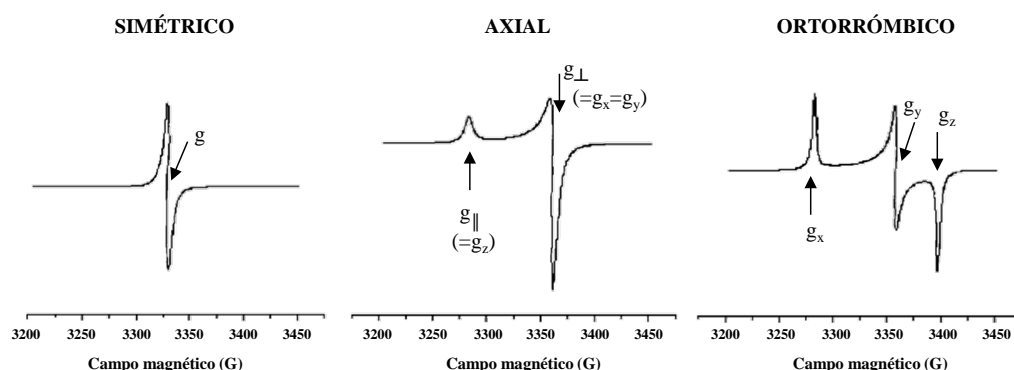
La espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) se puede definir como la rama de la espectroscopía basada en la absorción de radiación electromagnética, en el rango de microondas, producida al someter a un campo magnético externo a sustancias que poseen átomos, iones o moléculas con electrones desapareados [32]. Dicha absorción se detecta en el espectrómetro y se obtiene el correspondiente espectro de EPR. Esta técnica también puede denominarse como espectroscopía de resonancia de espín electrónica (ESR). Es una técnica altamente sensible que permite obtener gran información de las características del material estudiado, tales como el estado de oxidación, la simetría, el número de coordinación, la cantidad de centros paramagnéticos, etc. Además, puede aplicarse al estudio de sistemas diamagnéticos mediante el empleo de moléculas sonda que generen la señal de EPR.

Actualmente, la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica empleando métodos tradicionales de onda continua es una técnica muy desarrollada que ha evolucionado dando lugar a técnicas derivadas más sofisticadas. La aplicación de las técnicas de pulso desarrolladas durante años en RMN a la espectroscopía EPR ha dado lugar a técnicas de resonancia paramagnética electrónica pulsada, tales como ESEEM o ENDOR, que mejoran considerablemente la resolución de los espectros. Estas técnicas permiten estudiar las interacciones del espín electrónico con los espines nucleares de su entorno y proporcionan información sobre la estructura y la distribución espacial de las especies paramagnéticas.

Uno de los parámetros que caracterizan a un sistema paramagnético es su factor  $g$ , que aporta información sobre los propios centros paramagnéticos presentes en la muestra y sobre su entorno. Al realizar la medida, la celda que contiene la muestra se sitúa en la cavidad resonante, que concentra la potencia de microondas en

la muestra situada en su centro. El espectrómetro posee un sistema de electroimanes para la generación del campo magnético externo, que está modulado, empleando generalmente una frecuencia de modulación de 100 kHz. El sistema de detección es sensible a esta modulación, lo que tiene como consecuencia la obtención de señales en forma de primera derivada de la curva de absorción.

En sistemas policristalinos, la forma de la línea del espectro de EPR aporta una idea de la simetría de la especie paramagnética, pudiendo ser simétrica, axial y ortorrómbica. Al hacer un barrido de campo magnético se obtienen las formas de línea representadas en la Figura 3.11, para los tres casos de simetría mencionados.



**Figura 3.11.** Formas de línea de los espectros EPR en sistemas policristalinos [32].

Los espectros de EPR de onda continua en la región de banda X se registraron a -196 °C empleando una celda de cuarzo tubular equipada con llaves de vacío, lo que permite realizar medidas in situ. Se emplearon dos espectrómetros: un equipo Bruker ER 200 D y un equipo Bruker EMX, equipados con una cavidad cilíndrica. En el primer caso se usó una frecuencia de microondas de 9,61 GHz, una potencia de microondas de 19,5 mW, una amplitud de modulación de 0,2 mT y una frecuencia de modulación de 100 kHz. En el segundo caso se usaron una frecuencia de microondas de 9,75 GHz, una potencia de microondas de 1 mW, una amplitud de modulación de 0,1 mT y una frecuencia de modulación de 100 kHz. El número de espines que generan la señal de EPR se determinó, en porciones de muestra de peso conocido, por comparación con un patrón de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  también de peso conocido y cuyo espectro de EPR se registró a la misma temperatura.

La cuantificación de la cantidad de Ti(III) presente en una de las muestras obtenidas de síntesis se realizó sobre la muestra sintetizada, filtrada, secada y transferida al tubo de EPR bajo atmósfera de  $N_2$  en el interior de la bolsa de guantes. Por otro lado, la determinación de la cantidad máxima de titanio reducible de nuevo a Ti(III) en las muestras calcinadas se llevó a cabo por sucesivos tratamientos de reducción con 100-200 mbar de  $H_2$  a 450 °C hasta que la intensidad de la señal en el espectro de EPR alcanzó un valor estable. La comparación de la cantidad de Ti(III) determinada mediante la cuantificación de los espines que dan lugar a la señal con la cantidad total de titanio en las muestras, determinada por análisis químico de ICP, permite establecer la fracción de titanio reducible.

Adicionalmente, se realizaron una serie de tratamientos sobre una de las muestras calcinadas para estudiar la coordinación de los centros de titanio en la estructura y su accesibilidad a diferentes moléculas. La activación de la muestra para eliminar las moléculas adsorbidas en el interior de los canales, principalmente agua o moléculas gaseosas, se llevó a cabo por calefacción de la misma a 400 °C durante 1 h bajo vacío. La reducción, en este caso, se realizó con 200 mbar de  $H_2$  calentando la muestra a 400 °C durante 30 minutos. Sobre la muestra reducida se adsorbieron 20 mbar de  $H_2O$ , dejando que ésta difunda por la muestra durante unos 5 minutos. Por último, se llevó a cabo la adsorción de  $H_2O_2$  generada a partir del aducto de urea- $H_2O_2$ , denominado como UHP, el cual libera lentamente  $H_2O_2$  anhidra por descomposición térmica. Para ello, dicho reactivo se calienta a 40-50 °C durante 1 h aproximadamente dejando que el  $H_2O_2$  generada difunda por la muestra.

#### **3.4.9. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que proporciona información, tanto cualitativa como cuantitativa, de todos los elementos presentes en la superficie de la muestra hasta una profundidad de unos 4 nm [33]. Esta técnica se basa en la interacción entre la materia y los fotones de una radiación de rayos X, produciéndose el efecto fotoeléctrico. Cuando el fotón interacciona con un electrón de un orbital atómico tiene lugar el proceso de fotoemisión, es decir, se produce una transferencia total de la energía del fotón al electrón, dando lugar a la emisión del fotoelectrón del átomo, para

lo cual, los fotones con los que se irradia la muestra deben tener una energía superior a la de ligadura de los electrones. La técnica de XPS mide la energía cinética con la que los fotoelectrones son emitidos cuando la muestra es irradiada con una fuente de rayos X, capaz de arrancar electrones de las capas atómicas internas. La energía que aporta el fotón ( $h\nu$ ) se puede dividir, por tanto, en: la energía de ligadura ( $EL$ ) o energía de ionización del electrón en su nivel energético, la energía necesaria para pasar desde el nivel de Fermi al vacío ( $\Phi$ ), conocida como función de trabajo, y la energía cinética con la que se emite el fotoelectrón, de manera que ésta última se puede expresar según la ecuación 3.12:

$$E_c = h\nu - EL - \Phi \quad (3.12)$$

Dado que la función de trabajo es un valor constante que se mide empíricamente por el espectrómetro y que la energía de ligadura es característica de cada elemento, es posible detectar todos los elementos del sistema periódico, excepto el hidrógeno y el helio, que no poseen capas internas de las que arrancar los electrones. El detector de XPS mide la cantidad de electrones que llegan con una determinada energía cinética, pero en los espectros se suele representar la energía de ligadura frente a los electrones recibidos por segundo, por lo que se debe aplicar la ecuación 3.12 para transformar la energía cinética medida en energía de ligadura. Ésta, además, se ve afectada por el estado de oxidación del elemento presente y de su coordinación. Ambos factores generan un cambio en la energía de ligadura que se denomina desplazamiento químico. Al aumentar el estado de oxidación de un elemento aumenta la energía de ligadura de los fotoelectrones, lo que también ocurre al aumentar la electronegatividad de los átomos que se encuentran unidos al elemento estudiado, ya que al retirarle más carga los electrones que se pueden emitir están atraídos con una mayor energía hacia el núcleo. Igualmente, el entorno químico, así como la naturaleza de los enlaces modifican el valor de energía de ligadura al hacer variar la densidad electrónica del átomo.

Para la realización de los análisis de XPS de esta tesis, se utilizó un espectrómetro de fotoelectrones SPECS GmbH con sistema UHV (presión de  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  mbar), una fuente de rayos X no monocromática modelo XR-50 con ánodo doble Al/Mg y un analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD con detector Multi-Channeltron de 9 canales. La fuente empleada fue una fuente no monocromática de Mg ( $h\nu = 1253,6$  eV, 200 W, 12 kV y energía de paso = 25 eV), y la función de

trabajo  $\Phi$  del equipo fue 4,314 eV. Los espectros de alta resolución se registraron en torno a las líneas de emisión de interés con pasos de 0,1 eV y un tiempo de residencia de 100 ms por punto. Las muestras son compactadas en pastillas para llevar a cabo el análisis de XPS de las mismas. Debido a la necesidad de alcanzar una presión de ultra alto vacío y al carácter hidrófilo y microporoso de las muestras analizadas, previamente a su análisis, las pastillas tienen que ser deshidratadas en una estufa a 200 °C durante al menos 48 h y conservadas en un desecador hasta que son colocadas en los portamuestras para su introducción en la cámara de análisis. Los espectros finales fueron corregidos empleando como referencia la señal de C 1s = 284,6 eV [34].

## 3.5. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE CICLOHEXENO

---

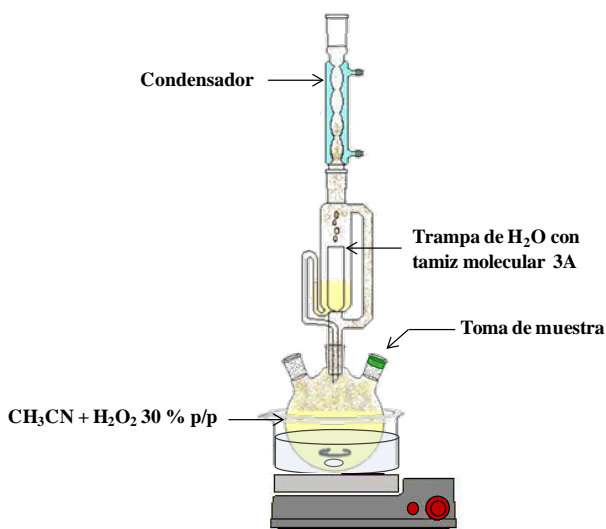
Una vez que los catalizadores sintetizados se caracterizaron por las diferentes técnicas físico-químicas descritas, se procedió a la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de oxidación de ciclohexeno. En el presente apartado se describirán las condiciones de operación y el análisis e identificación de reactivos y productos, así como la optimización del procedimiento de reacción.

### 3.5.1. Extracción del agua de la mezcla $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}_2$ 30 % p/p

En el capítulo de Introducción, ya se mencionó que el control de la hidrofobicidad/hidrofiliidad de la mezcla de reacción es una de las estrategias que se estudiarán para favorecer la actividad catalítica de los materiales  $\text{AlPO}_4$  dopados con Ti, que son de carácter muy hidrófilo. En ese sentido, esta tesis plantea la eliminación del agua que acompaña al oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mediante un procedimiento que evita la descomposición de este reactivo cuando se encuentra altamente concentrado.

Como consecuencia, algunos experimentos catalíticos se llevaron a cabo empleando una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % p/p y acetonitrilo como disolvente tras la extracción del agua que acompaña al oxidante comercial mediante un sistema Soxhlet, detallado en la Figura 3.12. Se utilizó tamiz molecular 3A como adsorbente muy

selectivo a las moléculas de agua, siendo capaz de discriminarlas por su pequeño tamaño de entre las más volátiles de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y las menos volátiles de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El proceso de extracción del agua se llevó a cabo con el tamiz molecular 3A previamente deshidratado a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante al menos 24 h, que se colocó en el interior de una cápsula de papel de filtro situada en el Soxhlet, la cantidad empleada se determinó suponiendo una capacidad teórica de adsorción de agua del 15 % p/p, siendo la adsorción real de  $\sim 20\text{ } \%$  p/p. En el matraz se introdujo la mezcla de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % p/p en disolución acuosa en una proporción de 30 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por mol de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . La mezcla se calentó a  $76\text{ }^\circ\text{C}$  bajo agitación magnética y el agua que circulaba por el refrigerante se mantuvo a  $5\text{ }^\circ\text{C}$  para minimizar la evaporación del acetonitrilo, cuyo punto de ebullición ( $82\text{ }^\circ\text{C}$ ) es cercano a la temperatura del tratamiento ( $76\text{ }^\circ\text{C}$ ). Después de cada ciclo de extracción Soxhlet se tomaron alícuotas de la mezcla del matraz, de 1 ml aproximadamente, y se analizaron por espectroscopía infrarroja para cuantificar las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de agua restante, hasta que se alcanzó un valor mínimo a partir del cual la cantidad de agua presente era prácticamente constante. La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la solución final, así como en la mezcla inicial, se determinó además por valoración iodométrica como se detallará más adelante.



**Figura 3.12.** Esquema del sistema Soxhlet utilizado para la extracción del agua de la mezcla acetonitrilo/ $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % p/p en disolución acuosa.

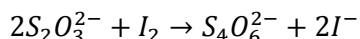
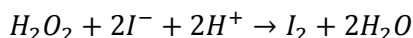
Cuando el tamiz molecular se encuentra en contacto con la mezcla acetonitrilo/ $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % p/p, se produce una rápida descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  incluso a temperatura ambiente. Por ello, así como para evitar la posible interferencia del tamiz molecular en la actividad catalítica, fue necesario llevar a cabo la extracción del agua en un paso previo a la reacción. Por otra parte, debido al riesgo que supone calentar peróxido de hidrógeno concentrado, este experimento no puede llevarse a cabo en ausencia de acetonitrilo o con una baja relación acetonitrilo/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que al eliminar progresivamente el agua del medio la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentaría hasta niveles de riesgo. Sin embargo, siguiendo este procedimiento, gracias a la dilución en acetonitrilo, fue posible eliminar el agua del medio y a la vez evitar la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que tiene lugar a altas concentraciones.

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (ATR-FTIR, en inglés) de las alícuotas tomadas del matraz tras cada ciclo de extracción Soxhlet, se registraron usando un espectrómetro Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR equipado con un accesorio ATR horizontal SensIR Technologies DurasamplIR y un detector MCT enfriado con nitrógeno líquido. El elemento de reflexión interna (IRE) usado fue un prisma de diamante, situado en el fondo de un pozo de acero inoxidable, de 4 mm de diámetro aproximadamente y una capacidad de unos 50  $\mu\text{l}$ . El ángulo de incidencia fue de  $45^\circ$  y el número total de reflexiones de 9. Para cada análisis se depositaron en el cristal unos 10  $\mu\text{l}$  de muestra en disolución y se cubrió para evitar la evaporación del disolvente durante la adquisición de los espectros. Cada espectro se obtuvo como promedio de 128 barridos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en el rango de número de onda de 4000 a  $650\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de infrarrojo se registraron a temperatura ambiente y se sustrajo a cada uno de ellos el espectro del fondo, adquirido usando el cristal IRE libre de muestra.

#### **Determinación de $\text{H}_2\text{O}_2$**

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en la mezcla de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  antes y después de la extracción del agua en el sistema Soxhlet, se cuantificó por valoración iodométrica. Esta técnica analítica consiste en la determinación de sustancias que oxidan el ion yoduro a yodo, que, a continuación, se valora con una disolución de tiosulfato sódico. En la determinación de la concentración del peróxido de hidrógeno, las reacciones que tienen lugar durante la valoración son:





En un matraz Erlenmeyer de 25 ml se introducen ~0,1 g de la alícuota extraída, 5 g de una disolución acuosa de  $H_2SO_4$  en concentración 1 M, 0,5 g de KI sólido y 5–6 gotas de una disolución de heptamolibdato amónico al 1% como catalizador [35]. Esta mezcla adquiere color amarillo-pardo debido al  $I_2$  en disolución acuosa que se forma como resultado de la oxidación de los iones de  $I^-$  por el  $H_2O_2$  presente en la muestra. A continuación, se valora con una disolución de tiosulfato sódico de concentración 0,02 M y a medida que se aproxima al punto final va desapareciendo el color hasta ser amarillo claro. En ese momento, cuando se encuentra próximo el punto final de la valoración, se añaden 2–3 gotas de la disolución de almidón como indicador y se sigue valorando hasta el punto final, dado por el viraje de color de azul intenso a incoloro.

Los iones  $I^-$  deben añadirse en exceso para formar el ion  $I_3^-$  con el  $I_2$ , generado al oxidarse el  $I^-$  por el  $H_2O_2$ , ya que si no hay suficiente  $I^-$  para formar dicho ion, el  $I_2$  generado forma cristales que precipitan, mientras que el ion  $I_3^-$  es soluble. Este ion es el que, además, interacciona con las moléculas de almidón, por lo que el indicador debe añadirse cuando se ha consumido la mayor parte del  $I_2$ , ya que si se añade demasiado pronto, el  $I_3^-$  se absorbe fuertemente sobre el indicador y se llega muy lentamente al punto final de la valoración, siendo más difícil su correcta detección.

Para preparar el indicador de almidón, se pulverizan finamente 0,5 g de almidón y se hace una papilla con un poco de agua fría en un vaso de precipitados, se añaden 50 ml de agua hirviendo y se continúa hirviendo unos dos minutos. A continuación se deja enfriar y, finalmente, se añaden 1,5 g de ioduro potásico. Esta disolución se conserva unos pocos días, por lo que si se pretende mantener durante más tiempo se deben adicionar ~15 mg de ioduro de mercurio (II).

Tras la valoración, la cantidad de oxidante se calcula según la siguiente expresión (ecuación 3.13):

$$\%oxid = 0,5 \frac{M V P M}{g} * 100 \quad (3.13)$$

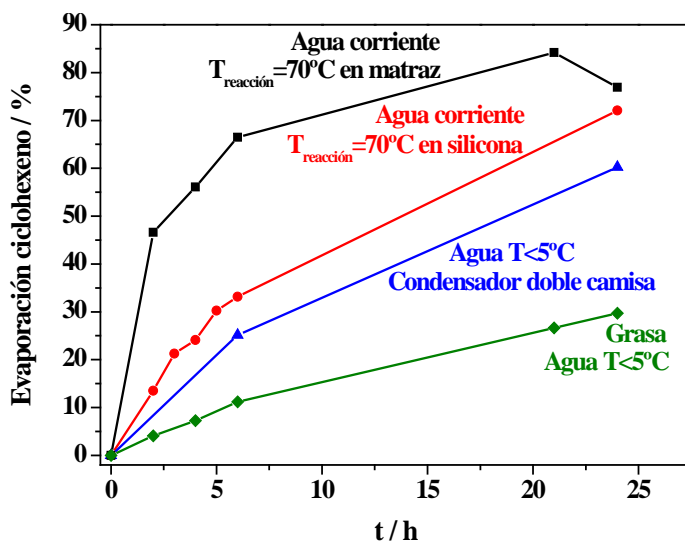
donde  $M$  es la molaridad de la disolución de tiosulfato (0,02 M),  $V$  es el volumen de tiosulfato necesario para llegar al punto final de la valoración,  $PM$  corresponde al peso molecular del oxidante, 34 g/mol en este caso, y  $g$  es el peso exacto en gramos de la muestra que se toma para valorar.

Siguiendo este procedimiento, se cuantificó la cantidad de  $H_2O_2$ , de manera que puede correlacionarse este resultado con el obtenido por espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR), y confirmar que el  $H_2O_2$  no se descompone bajo las condiciones de operación desarrolladas para la extracción del agua que acompaña a este oxidante comercial. La valoración de cada muestra se realizó por duplicado y se tomó como resultado el valor promedio de las medidas.

#### 3.5.2. Puesta a punto del procedimiento de reacción

Cuando se llevan a cabo reacciones con reactivos de alta volatilidad es necesario prestar especial atención a las condiciones en las que se desarrolla el proceso para evitar su evaporación y, consecuentemente, resultados erróneos. Por ello, las reacciones realizadas en modo discontinuo requieren que el agua que circula por el condensador de reflujo se mantenga a muy baja temperatura para favorecer la condensación de los reactivos que por su punto de ebullición establecen un equilibrio líquido-gas a la temperatura de reacción. Igualmente, la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso influye en la mayor o menor evaporación de los reactivos más volátiles. En la Figura 3.13 se representa la evaporación de ciclohexeno determinada por cromatografía de gases como diferencia de la conversión del reactivo y el rendimiento total a todos los productos detectados, en diferentes experimentos. Cuando la temperatura de reacción se controla con un termómetro en contacto con la propia mezcla de reacción en el interior del matraz (línea negra), se observa una evaporación más acusada que en el caso de que el control de la temperatura se realice únicamente en el baño de silicona (línea roja), ya que la temperatura de éste tiene que ser 15-20 °C superior a la deseada en la mezcla. Por otro lado, a la temperatura de reacción de 70 °C en el interior del matraz, tiene lugar una menor evaporación del reactivo cuando la refrigeración se lleva a cabo con agua a una temperatura inferior a 5 °C (línea azul), además de emplear un condensador de doble camisa para una condensación más efectiva. Por último, cabe destacar la importancia del sellado entre

las uniones de las piezas de vidrio, observándose un marcado descenso de la evaporación al emplear grasa de silicona (línea verde) en lugar de cinta de teflón en la unión del material de vidrio, especialmente entre el matraz y el condensador de reflujo.



**Figura 3.13.** Evaporación de ciclohexeno a lo largo del tiempo de reacción en diferentes experimentos llevados a cabo en las condiciones que se indican.

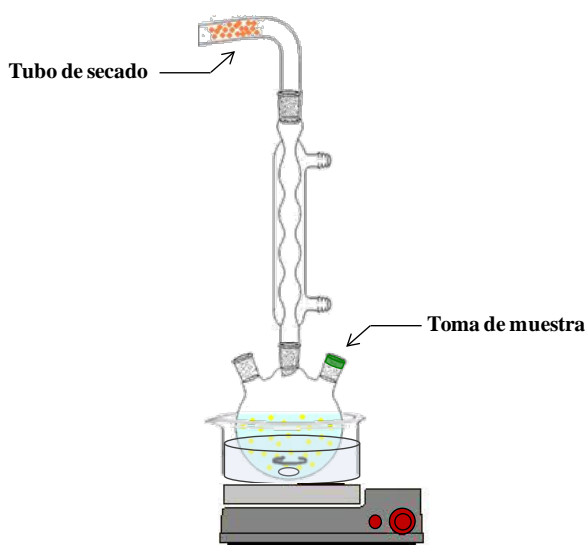
En base a esto, se establecieron las condiciones óptimas de operación descritas en el apartado 3.5.3, bajo las cuales, el balance de materia de la mezcla de reacción en una reacción blanco, en ausencia de catalizador, es del 98 % tras 30 h de reacción.

Asimismo, hay que prestar atención a la temperatura a la que se extrae la muestra que establece el tiempo cero de reacción. Se comprobó que, debido a la alta volatilidad del reactivo, su concentración sufre un cambio considerable en el medio de reacción cuando se alcanza la temperatura deseada respecto a su concentración a temperatura ambiente, ya que una parte importante pasa a la fase gaseosa. Por ello se estableció como tiempo cero de la reacción el momento en el que se alcanzaron  $70^{\circ}\text{C}$  en el interior del matraz y la concentración inicial de reactivo la determinada por cromatografía de gases en la correspondiente muestra, tras establecerse un equilibrio líquido-gas en el matraz y el condensador de reflujo. Si, por el contrario, se considera la concentración determinada a temperatura ambiente como concentración inicial, y si se calcula la conversión de la reacción por desaparición de la señal de reactivo, el resultado se verá sobrevalorado, ya que en ese caso se está cuantificando como

reactivo convertido la fracción del mismo que se encuentra en fase gas. De igual modo, la conversión de la reacción por aparición de productos, dada por la ecuación 3.16, se infravalora al considerar la concentración inicial de reactivo a temperatura ambiente. Por los motivos expuestos, la muestra de tiempo cero, así como la muestra final de reacción se extrajeron a la temperatura de reacción para la consiguiente cuantificación de reactivos y productos.

#### 3.5.3. Condiciones de reacción

Las reacciones de oxidación de ciclohexeno se llevaron a cabo en modo discontinuo empleando un matraz de vidrio de fondo redondo, de 100 ml de capacidad y provisto de tres bocas, sumergido en un baño de aceite de silicona termostatzado. Como se muestra en la Figura 3.14, el matraz estaba equipado con un termómetro para controlar la temperatura en el interior de la mezcla de reacción, un agitador magnético, un tapón con séptum, a través del que se extraen las muestras de reacción con una jeringa, y un condensador de reflujo de doble camisa, provisto en la parte superior de un tubo de secado que contenía tamiz molecular 3A y un absorbente indicador de humedad. Todo el material utilizado se secó completamente antes de llevar a cabo la reacción.



**Figura 3.14.** Esquema del sistema de reacción empleado para la oxidación de ciclohexeno.

El agua que circulaba a través del condensador se mantuvo por debajo de 5 °C para evitar o minimizar la evaporación de los reactivos de la mezcla de reacción que, como se ha descrito en el apartado 3.5.2 puede ser significativa, particularmente en el caso de ciclohexeno, si no se presta atención a las condiciones de operación o si se emplea simplemente agua corriente a temperatura ambiente como refrigeración. La circulación de agua a tan baja temperatura provoca una condensación importante de la humedad ambiental en el condensador, que se evitó mediante la colocación del tubo de secado en su parte superior. Los catalizadores estudiados, con una relación catalizador/ciclohexeno de 10 % p/p, se activaron previamente a la reacción durante una noche (20 h), en el mismo matraz donde se llevó a cabo la reacción catalítica, a 160 °C bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 80 ml/min para eliminar el agua que se encuentre adsorbida en el interior de los canales y cavidades del catalizador calcinado. Por una de las bocas laterales del matraz se introdujo la corriente de N<sub>2</sub> y por la otra se facilitó la salida del gas a través de una aguja de jeringa pinchada en un séptum, mientras que la boca superior se mantuvo cerrada con un tapón de vidrio. Antes de comenzar la reacción, el matraz se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para evitar la evaporación de alguno de los componentes al añadir la mezcla de reacción, manteniendo la corriente de N<sub>2</sub> para impedir que el catalizador se rehidrate con la humedad ambiental.

En un experimento típico, se prepara una mezcla de 3,0 g de ciclohexeno, CH<sub>3</sub>CN y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o en su caso la mezcla resultante de CH<sub>3</sub>CN y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> después de la extracción del agua en el sistema Soxhlet si la reacción se lleva a cabo bajo condiciones controladas de agua, en una relación molar CH<sub>3</sub>CN : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : ciclohexeno de 20 : 0,55 : 1. En el caso de las mezclas previamente tratadas en el Soxhlet puede ser necesario añadir acetonitrilo extra como disolvente hasta alcanzar la relación molar CH<sub>3</sub>CN/ciclohexeno de 20. Como patrón interno para la posterior cuantificación de reactivos y productos se empleó tolueno en una relación en peso ciclohexeno:tolueno de 10:1. En un experimento en particular se empleó hidroperóxido de tertbutilo (TBHP) como oxidante en la misma relación molar que la indicada más arriba para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La mezcla de reactivos, disolvente y patrón interno se añaden a temperatura ambiente al matraz de reacción sobre el catalizador activado y, tras conectar el condensador de reflujo, el matraz se sumerge en el baño de silicona, que debe encontrarse 15-20 °C por encima de la temperatura de reacción. La mezcla se calentó bajo continua agitación a 450 rpm hasta 70 °C y cuando se alcanzó la temperatura de reacción en el interior del matraz se tomó la primera muestra, correspondiente al

tiempo cero. Sucesivamente se tomaron alícuotas de ~1 ml a diferentes tiempos de reacción y las partículas de catalizador se separaron mediante filtración. Se registró el peso de todas las alícuotas extraídas, mediante diferencia de pesada de la jeringa, así como del matraz al inicio y al final de la reacción para determinar el balance de materia al final del proceso.

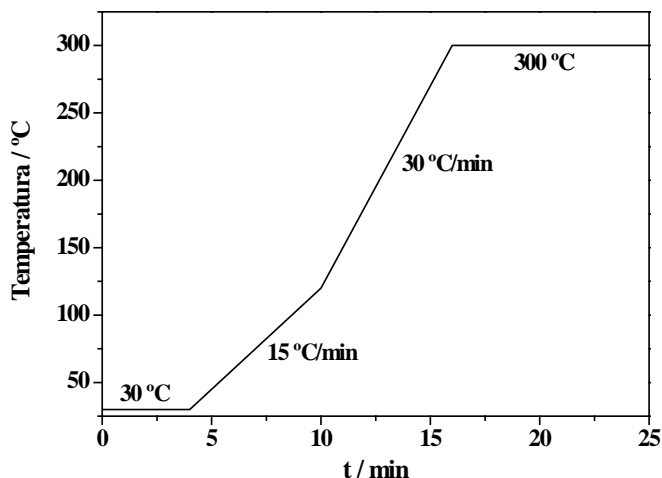
#### 3.5.4. Análisis e identificación de reactivos y productos

Las muestras tomadas a lo largo de la reacción se analizaron mediante cromatografía de gases usando un cromatógrafo de gases Varian CP-3380 equipado con un detector de ionización de llama (FID). Se empleó una columna capilar Factor Four (Varian VF-1ms) con película de dimetilpolisiloxano, de 15 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de la fase estacionaria. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

- Volumen de muestra inyectado: 1  $\mu\text{l}$
- Gas portador: He
- Presión de He en cabeza de columna: 20 psi (~ 4ml/min)
- Temperatura del inyector: 200 °C
- Flujo de split: 110 ml/min
- Relación de split: 27
- Temperatura del detector: 270 °C
- Flujo de aire en el detector: 300 ml/min
- Flujo de hidrógeno en el detector: 30 ml/min
- Make-up (He): 25 ml/min
- Sensibilidad: Rango 11 de 0 a 0,7 min  
Rango 12 de 0,7 a 25 min

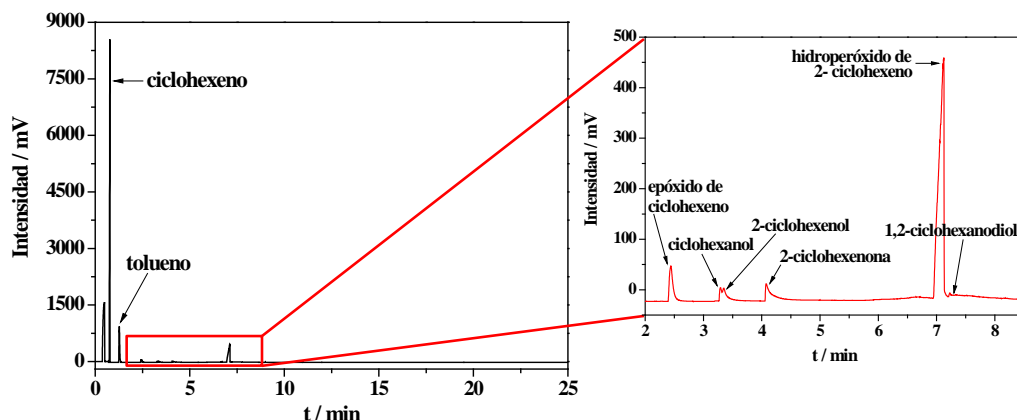
El tiempo de registro del análisis fue de 25 min, siguiendo el programa de temperaturas que se representa en la Figura 3.15. El programa se optimizó para obtener una buena separación del reactivo, el patrón interno y los productos de la reacción, además de garantizar que la columna estuviera limpia y acondicionada después de cada análisis. Inicialmente, el horno se mantuvo durante 4 minutos a 30 °C y, a continuación, se aumentó la temperatura hasta 120 °C con una velocidad de 15

°C/min. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 30 °C/min y, finalmente, se mantuvo a esta temperatura isotérmicamente durante 9 minutos.



**Figura 3.15.** Programa de temperatura empleado en el análisis de las muestras de reacción por cromatografía de gases.

El registro y el procesamiento de los cromatogramas se realizó mediante el software Galaxie versión 1.9.302.530, facilitado por Varian. En la Figura 3.16 se muestra un cromatograma típico obtenido de la reacción de oxidación de ciclohexeno, con la ampliación de la zona donde se observan los picos correspondientes a los diferentes productos.



**Figura 3.16.** Cromatograma típico del análisis de una muestra de reacción (izquierda). Detalle del intervalo de tiempo donde aparecen los diferentes productos obtenidos (derecha).

Los reactivos y productos se identificaron por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases (GC-MS), y en el caso del hidroperóxido de 2-ciclohexeno, además, se emplearon las espectroscopias de infrarrojo (ATR-FTIR) y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para su inequívoca identificación. Los espectros de gases-masas se registraron en un equipo Thermo Focus GC con un detector de espectrometría de masas DSQ con ionización electrónica (EI), equipado con una columna capilar H-5ms de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y un espesor de película de 0,25  $\mu\text{m}$ . La identificación de los picos se realizó empleando una biblioteca de espectros de NIST (National Institute of Standards and Technology). Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (ATR-FTIR) se registraron bajo las mismas condiciones y en el mismo espectrómetro empleado en el análisis de las muestras obtenidas en el proceso de eliminación del agua en el sistema Soxhlet, un equipo Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR con un accesorio ATR horizontal SensIR Technologies DurasamplIR y un detector MCT enfriado con nitrógeno líquido, como se describe en la sección 3.5.1. Por último, los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker DRX-500 de 500 MHz con una sonda de 5 mm y diluyendo la muestra en cloroformo deuterado. Dado que el producto se encontraba en muy baja concentración en la mezcla global de la reacción, con una alta cantidad de acetonitrilo como disolvente, para los análisis de RMN fue necesario un tratamiento previo, de manera que la muestra se enriqueciera en el producto de interés. Aprovechando la alta volatilidad de los componentes principales de la mezcla, acetonitrilo y el ciclohexeno que quedaba sin reaccionar, la mezcla se concentró en un rotavapor a temperatura



ambiente. La eliminación prácticamente total de acetonitrilo y ciclohexeno se comprobó mediante análisis cromatográfico y se certificó el aumento en la concentración del producto de interés, al convertirse en el pico principal de toda la mezcla.

### 3.5.5. Cálculos de conversión y selectividad a los productos de reacción

Los detectores de ionización de llama (FID), como el que posee el cromatógrafo empleado para el análisis de las muestras de reacción en este trabajo, producen una señal proporcional a la masa del producto detectado. Mediante el método de integración, el software utilizado permite conocer el área de dicha señal. En general, las áreas obtenidas experimentalmente deben ser corregidas mediante los correspondientes factores de respuesta que dependen de la naturaleza del compuesto detectado. Los factores de respuesta fueron determinados para el reactivo y cada uno de los productos mediante el método del patrón interno, empleando tolueno como tal. En este método se mide la relación de áreas del analito y el patrón interno para diferentes patrones que contengan diferentes concentraciones conocidas de analito pero la misma concentración de patrón interno en todos los casos. De este modo se obtiene una recta de calibrado, dada por la ecuación 3.14, cuya pendiente corresponde al factor de respuesta del analito calibrado.

$$\frac{A_{analito}}{A_{patrón\ interno}} = F \frac{m_{analito}}{m_{patrón\ interno}} \quad (3.14)$$

donde  $A$  se refiere a las áreas de los picos del cromatograma,  $m$  a las masas de patrón interno y analito pesados y  $F$  es el factor de respuesta correspondiente. En la Tabla 3.1 se recogen los factores de respuesta obtenidos al hacer el calibrado con patrones de diferentes concentraciones conocidas de ciclohexeno, epóxido de ciclohexeno, 2-ciclohexenol, 2-ciclohexenona y 1,2-ciclohexanodiol, aparecen también los coeficientes de regresión lineal de cada una de las rectas de calibrado. El ajuste se realiza haciendo que las rectas pasen obligatoriamente por el punto (0,0). Para los productos 2-ciclohexenol, 2-ciclohexenona y 1,2-ciclohexanodiol se han calculado dos factores de respuesta, correspondiendo a dos rangos de concentraciones, según el área del pico cromatográfico resultante sea mayor o menor de 35000  $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ . Para el

producto ciclohexanol se supuso un factor de respuesta igual que el de 2-ciclohexenol, ya que el número de heteroátomos es el factor que, principalmente, hace variar el factor de respuesta y ambos productos contienen un solo oxígeno. El producto hidroperóxido de 2-ciclohexeno no pudo calibrarse a partir del compuesto puro al no ser un reactivo comercial, por lo que se empleó el mismo factor de respuesta que el obtenido para 1,2-ciclohexanodiol ya que, en este caso, ambos productos son dioxigenados.

**Tabla 3.1.** Factores de respuesta y coeficientes de regresión lineal de las rectas de calibrado del reactivo y los productos de la reacción de oxidación de ciclohexeno.

Analito	Conversión baja (A<35000 $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )		Conversión alta (A>35000 $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	
	F	$r^2$	F	$r^2$
Ciclohexeno	0,9637	0,9999	0,9637	0,9999
Epóxido de ciclohexeno	0,6555	0,9998	0,6555	0,9998
2-ciclohexenol <sup>a</sup>	0,5655	0,9182	0,7600	0,9955
2-ciclohexenona	0,5125	0,9231	0,7663	0,9910
1,2-ciclohexanodiol <sup>b</sup>	0,4232	0,9684	0,5166	0,9954

<sup>a</sup> Estos mismos factores de respuesta se tomaron para el ciclohexanol.

<sup>b</sup> Estos mismos factores de respuesta se tomaron para el hidroperóxido de 2-ciclohexeno.

Conocidos los factores de respuesta, cuando se analizan las muestras de reacción se puede determinar el número de moles de cada componente presente en la mezcla según la ecuación 3.15:

$$n_{\text{analito}} = \frac{\frac{A_{\text{analito}}}{A_{\text{patrón}}} \cdot m_{\text{patrón}}}{F \cdot PM_{\text{analito}}} \quad (3.15)$$

donde  $A_{\text{analito}}$  y  $A_{\text{patrón}}$  son las áreas correspondientes a los picos del analito en cuestión y del patrón interno en el análisis cromatográfico, y  $m_{\text{patrón}}$  es la masa pesada de patrón interno que se adiciona a la mezcla de reacción inicial.

La conversión de la reacción no se calcula por desaparición del reactivo, ya que ésta puede estar sobreestimada por una posible evaporación del mismo, sino como la suma de rendimientos de los productos resultantes, tal como se expresa en la ecuación 3.16:

$$\text{Conversión}(\%) = \sum \frac{n_{\text{producto}}}{n_{\text{reactivo } t=0}} * 100 \quad (3.16)$$

donde  $n_{\text{producto}}$  es el número de moles de cada uno de los productos formados a lo largo de la reacción y  $n_{\text{reactivo } t=0}$  es el número de moles de ciclohexeno, ambos calculados según la expresión 3.15. Para calcular  $n_{\text{reactivo } t=0}$  mediante dicha ecuación, se emplea la relación de áreas ciclohexeno/tolueno obtenida en la muestra de reacción a tiempo cero.

La selectividad de los productos formados se calcula según la siguiente expresión (ecuación 3.17):

$$\text{Selectividad}(\%) = \frac{\text{Rendimiento}_{\text{producto}}}{\text{Conversión}} * 100 = \frac{n_{\text{producto}}/n_{\text{reactivo } t=0}}{\sum (n_{\text{producto}}/n_{\text{reactivo } t=0})} * 100 \quad (3.17)$$

Para poder llevar a cabo una comparación de la actividad por centro activo en los diferentes catalizadores se emplea el parámetro Turn Over Number (TON), que se calcula relacionando los moles de reactivo que se convierten con los moles de centro activo presentes en el catalizador estudiado. En este trabajo se ha calculado la actividad por centro de titanio de acuerdo con la ecuación 3.18:

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{reactivo convertido}}}{n_{\text{Ti}}} = \frac{m_{\text{reactivo } t=0} * \text{Conversión}(\%)}{n_{\text{Ti}} * \text{PM}_{\text{reactivo}} * 100} \quad (3.18)$$

siendo  $m_{\text{reactivo } t=0}$  la masa de ciclohexeno determinada en la muestra de reacción a tiempo cero,  $\text{PM}_{\text{reactivo}}$  su peso molecular,  $n_{\text{Ti}}$  el número de moles de titanio presentes en el catalizador sólido, cuya composición química se determina por análisis químico de ICP, y  $\text{Conversión}(\%)$  la suma de rendimientos a todos los productos, como se ha especificado en la ecuación 3.16, en lugar de la conversión calcula por desaparición del propio reactivo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Pickering, Magnetic and spectral properties of an airstable d<sup>1</sup> titanium complex, *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 442.

- [2] M.J. Franco, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, Study of SAPO-5 obtained from surfactant-containing gels: Part 1. Crystallization parameters and mechanism of Si substitution, *Zeolites* 15 (1995) 117-123.
- [3] M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, A comparative study of titanium-containing aluminophosphate molecular sieves TAPO-5, TAPO-11 and TAPO-36, en: S.K.I. Hakze Chon, U. Young Sun (Eds.), *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, Vol. 105, pp. 1013-1020.
- [4] A.M. Prakash, L. Kevan, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium in titanium aluminophosphate molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 831-837.
- [5] T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, Direct synthesis and characterization of hydrophobic aluminum-free Ti-beta zeolite, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 75-88.
- [6] S. Ekambaram, S.C. Sevov, Organically templated mixed-valent Ti(III)/Ti(IV) phosphate with an octahedral-tetrahedral open framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 372-375.
- [7] M. Faraldos, C. Goberna, (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2<sup>th</sup> ed., Editorial CSIC, Madrid, 2011
- [8] M. Faraldos, S. Pérez, Difracción de rayos X, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 465-549.
- [9] L.B. McCusker, C. Baerlocher, Zeolite structures, en: J. Čejka, H. van Bekkum (Eds.), *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2005, Vol. 157, pp. 41-64.
- [10] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [11] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 5<sup>th</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, 2007
- [12] M.M. Alonso, Espectroscopía ultravioleta-visible, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 51-108.
- [13] E. Sastre, Análisis térmico, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 651-697.
- [14] M. Faraldos, Análisis químico: espectroscopía de absorción y emisión atómica. Preparación de muestras. Análisis elemental, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 201-319.
- [15] I. Díaz, L. Pascual, Microscopía electrónica de materiales, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 551-582.
- [16] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [17] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid

- systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [18] M. Yates, Área superficial, textura y distribución porosa, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 623-649.
- [19] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [20] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405-414.
- [21] W.D. Harkins, G. Jura, An adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the area occupied by nitrogen molecules on the surfaces of solids, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 431-432.
- [22] I. Sobrados, Espectroscopía de resonancia magnética nuclear, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 363-386.
- [23] G. Engelhardt, Solid state NMR spectroscopy applied to zeolites, en: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2001, Vol. 137, pp. 387-418.
- [24] E.R. Andrew, Magic angle spinning, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 195-224.
- [25] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, Nuclear double resonance in the rotating frame, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042-2053.
- [26] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70-76.
- [27] D.B. Akolekar, R.F. Howe, NMR investigation of substituted aluminophosphate AEL, ATS, ATN, AFS, AFY and GIS molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 3263-3268.
- [28] P.J. Barrie, J. Klinowski, Ordering in the framework of a magnesium aluminophosphate molecular sieve, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5972-5974.
- [29] T. Blasco, L. Fernández, A. Martínez-Arias, M. Sánchez-Sánchez, P. Concepción, J.M. López Nieto, Magnetic resonance studies on V-containing, and V,Mg-containing AFI aluminophosphates, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 219-228.
- [30] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves—A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels, *J. Catal.* 198 (2001) 179-186.
- [31] M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco, V. Fornés, Characterization and catalytic evaluation of SAPO-5 synthesized in aqueous and two-liquid phase medium in presence of a cationic surfactant, *J. Catal.* 173 (1998) 501-510.
- [32] A. Martínez, Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 321-362.

- [33] J.M. Campos, Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, en: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), Técnicas de análisis y caracterización de materiales, CSIC, Madrid, 2011, pp. 425-463.
- [34] M.H. Zahedi-Niaki, F. Beland, L. Bonneviot, S. Kaliaguine, XANES and XPS studies of titanium aluminophosphate molecular sieves, en: R. Aiello, G. Giordano, F. Testa (Eds.), Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium - Proceedings of the 2nd International FEZA Conference, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2002, Vol. 142, pp. 125-133.
- [35] D.C. Harris, Análisis químico cuantitativo, Reverté, Barcelona, 2001, pp. 407-432.

#### ***4. INCORPORACIÓN DE Ti(III) EN MATERIALES CON ESTRUCTURA AlPO-5***





## CAPÍTULO 4

### INCORPORACIÓN DE Ti(III) EN MATERIALES CON ESTRUCTURA AlPO-5

<b>4.1. Introducción .....</b>	<b>118</b>
<b>4.2. Síntesis de los materiales .....</b>	<b>119</b>
<b>4.3. Caracterización de los materiales.....</b>	<b>123</b>
4.3.1. Materiales obtenidos de síntesis .....	123
4.3.2. Materiales calcinados .....	155
4.3.3. Caracterización <i>in situ</i> .....	167
<b>Bibliografía .....</b>	<b>175</b>

## 4.1. INTRODUCCIÓN

---

Un procedimiento adecuado para obtener catalizadores microporosos activos y a menudo también selectivos en diversos procesos catalíticos (catálisis redox, ácida o bifuncional) consiste en la sustitución isomórfica de algunos de los átomos en posiciones tetraédricas que constituyen las zeolitas y los zeotipos por otros elementos metálicos, en el estado de oxidación adecuado, y con capacidad para acomodarse en la red tetraédrica de estos materiales. A lo largo de los años, se ha estudiado la incorporación de numerosos cationes metálicos de elementos como Ti, V, Fe, Mn, Co, Cu, Ge, etc., en la estructura de zeolitas y de sus homólogos de tipo aluminofosfato, los materiales  $\text{AlPO}_4$ . Particularmente, la incorporación de iones de Ti(IV) en zeolitas ha resultado en catalizadores muy eficaces para la oxidación de numerosos sustratos orgánicos con interés industrial [1], unido, además, a la ventaja que presentan los materiales zeolíticos en cuanto a la selectividad de forma. Por este motivo, el estudio de la incorporación de Ti(IV) se hizo extensivo también a los materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$ , que resultó en los denominados TAPO. Sin embargo, estos materiales no han despertado el mismo interés debido a su considerable menor actividad catalítica en comparación con la mostrada por las Ti-zeolitas [2, 3].

No obstante, la red  $\text{AlPO}_4$  ofrece una mayor versatilidad para la incorporación de otros heteroátomos, ya que en este caso puede llevarse a cabo la sustitución tanto de los átomos de Al(III) como de los de P(V). Por tanto, el mecanismo de sustitución en estos materiales está controlado preferentemente por la valencia del heteroátomo incorporado. De esta manera, el Ti(IV) se introduce preferentemente ocupando sitios de P(V) [4, 5] y se crean centros de tipo  $\text{Ti}(\text{OAl})_4$  que, además, tienen un centro ácido asociado como consecuencia de la carga negativa que se genera en la estructura al producirse esta sustitución, pero que es indeseable desde el punto de vista de la catálisis redox [6, 7]. Sin embargo, la posibilidad de poder reemplazar también los átomos de Al(III) permite pensar en la introducción de titanio en un estado de oxidación diferente, es decir, como Ti(III), como una estrategia para cambiar el mecanismo a través del cual se produce la sustitución isomórfica. Como consecuencia se podría modificar el entorno de coordinación de los sitios activos en el material TAPO, obteniéndose centros inéditos en estos materiales, de tipo  $\text{Ti}(\text{OP})_4$  que permiten mantener la neutralidad de la red. Consecuentemente, los cambios originados por la incorporación de Ti(III) en un material  $\text{AlPO}_4$  deberían producir una

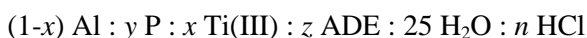
modificación significativa en las propiedades catalíticas de los materiales TAPO resultantes.

En ese sentido, el objetivo de los estudios que se muestran en este capítulo consiste en la síntesis y caracterización de nuevos materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  con introducción de Ti(III) en el gel de síntesis. Para ello se prepararon materiales con estructura AlPO-5 (código estructural AFI) empleando distintas fuentes de iones Ti(III) y distintos agentes directores de estructura. Así mismo, se estudió la influencia de la atmósfera de trabajo, dada la inestabilidad de Ti(III) frente al oxígeno del aire, y del método de calefacción durante el tratamiento hidrotérmico.

## 4.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

---

Los materiales Ti(III)APO-5 preparados en este trabajo se sintetizaron según el procedimiento descrito en el capítulo 3, apartado 3.2.1. La preparación de los geles de síntesis se llevó a cabo en el interior de una bolsa de guantes, bajo atmósfera controlada de nitrógeno, para evitar la oxidación de Ti(III) hasta su incorporación en la estructura microporosa de AlPO-5 durante el tratamiento hidrotérmico, pero, además, se realizaron algunas síntesis expuestas a la atmósfera ambiente. Los materiales fueron preparados con dos fuentes diferentes de Ti(III),  $\text{TiCl}_3$  en disolución acuosa de HCl y  $\text{TiCl}_3$  en polvo, así mismo, se emplearon dos agentes directores de estructura (ADE) distintos, hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) y N-metildiciclohexilamina (MCHA). En general, los tratamientos hidrotérmicos se realizaron en estufa convencional, salvo un caso en particular en el que se empleó radiación microondas. En la Tabla 4.1 se detallan las composiciones molares de los geles y las condiciones de síntesis, siendo la composición molar general de los geles de síntesis:



Para designar los materiales preparados se emplea el término Ti(III)APO-5, y cada una de las muestras se denomina siguiendo el patrón: Ti(III) seguido del contenido de titanio en el gel ( $x \cdot 100$ ), fuente de Ti (“d” para  $\text{TiCl}_3$  en disolución y “p” para  $\text{TiCl}_3$  en polvo),- relación molar de ADE (z), naturaleza del ADE (“M” para

MCHA y “T” para TEOH),- tiempo de cristalización en horas (h) y - particularidades de la síntesis o la muestra, “m” (si el tratamiento térmico se realizó en horno microondas), “a” (si el gel se preparó en contacto con el aire) o “c” (si la muestra se sometió al proceso de calcinación). Como ejemplo, la muestra Ti(III)4d-0,8M-4h-m se preparó por adición de Ti(III) al gel de síntesis con una relación molar de titanio  $x = 0,04$  y empleando  $\text{TiCl}_3$  en disolución como fuente de dichos iones, se utilizó MCHA como ADE en una relación molar  $z=0,80$  y la cristalización se llevó a cabo durante 4 horas en horno microondas.

Las materiales sintetizados con introducción de Ti(IV) en el gel de síntesis, según se describe en bibliografía [4, 8] y en el apartado 3.2.5, para emplear como referencia en el análisis de los resultados de los materiales preparados con Ti(III) en este trabajo se denominan, en general, Ti(IV)APO-5 y la nomenclatura de las muestras sigue el patrón: Ti(IV) relación molar de Ti en el gel ( $x * 100$ )- relación molar de ADE y ADE utilizado (“M” para MCHA y “P” para TPAOH)- tiempo de cristalización en horas (h) o en días (d).

Para hacer referencia a ambos tipos de materiales, Ti(III)APO-5 y Ti(IV)APO-5, de manera general, se emplea el término TAPO-5.

**Tabla 4.1.** Composición de gel, condiciones de síntesis y características de los distintos materiales Ti(III)APO-5.

Muestra	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	ADE	<i>n</i>	<i>t</i> / h	<i>T</i> / °C	pH <sub>gel</sub>	pH <sub>cris</sub>	Productos	η sólido / % <sup>c</sup>
Ti(III)1d-0,8M-18h	0,01	1,00	0,80	MCHA	0,35	18	175	6,3	7,7	AFI	13,9
Ti(III)2d-0,8M-18h	0,02	1,00	0,80	MCHA	0,32	18	175	6,3	7,8	AFI	15,9
Ti(III)4d-0,8M-18h	0,04	1,00	0,80	MCHA	0,52	18	175	6,6	6,4	AFI	15,8
Ti(III)10d-0,8M-18h	0,04	1,00	0,80	MCHA	0,79	18	175	7,1	7,6	AFI	12,8
Ti(III)4d-0,8M-4h-a	0,04	1,00	0,80	MCHA	0,35	4	175	7,0	-	AFI	15,8
Ti(III)4d-0,8M-18h-a	0,04	1,00	0,80	MCHA	0,35	18	175	6,9	-	AFI	14,8
Ti(III)2d-1,05T-4h-0,16HCl	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0,16	4	135	6,4	6,3	AFI+amorfo	17,4
Ti(III)2d-1,05T-4h	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0,32	4	135	5,9	4,3	AFI	16,4
Ti(III)4d-1,05T-4h	0,04	1,50	1,05	TEAOH	0,32	4	135	5,6	3,9	AFI	16,8
Ti(III)4d-1,05T-7h	0,04	1,50	1,05	TEAOH	0,32	7	135	5,8	2,9	AFI	15,8
Ti(III)4d-1,05T-21h	0,04	1,50	1,05	TEAOH	0,32	21	135	5,8	3,2	AFI	17,2
Ti(III)10d-1,5T-4h	0,10	1,50	1,50	TEAOH	0,79	4	135	5,4	3,5	AFI+amorfo	15,3
Ti(III)4d-0,8M-0,5h-m	0,04	1,00	0,80	MCHA	0,31	0,5	175	6,5	5,9	AFI	14,9
Ti(III)4d-0,8M-1,5h-m	0,04	1,00	0,80	MCHA	0,31	1,5	175	6,5	5,7	AFI	14,3
Ti(III)4d-0,8M-4h-m	0,04	1,00	0,80	MCHA	0,31	4	175	6,5	6,3	AFI	16,7

<sup>a</sup> Materiales preparados con 40 moles de H<sub>2</sub>O en lugar de 25 como se indica en la composición general del gel: (1-*x*) Al : *y* P : *x* Ti(III) : *z* ADE : 25 H<sub>2</sub>O : *n* HCl..

<sup>b</sup> pH<sub>cris</sub> corresponde al pH de las aguas madres tras la cristalización.

<sup>c</sup> El rendimiento, η sólido, se calcula como la masa del sólido obtenido respecto a la masa del gel introducida en el autoclave.

**Tabla 4.1.** (continuación) Composición de gel, condiciones de síntesis y características de los distintos materiales Ti(III)APO-5.

Muestra	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	ADE	<i>n</i>	<i>t</i> / h	<i>T</i> / °C	pH <sub>gel</sub>	pH <sub>crist</sub>	Productos	η sólido / % <sup>c</sup>
Ti(III)0,5p-0,8M-4h	0,005	1,00	0,80	MCHA	0	4	175	6,9	7,9	AFI	13,8
Ti(III)0,5p-0,8M-6h	0,005	1,00	0,80	MCHA	0	6	175	7,4	6,7	AFI	15,1
Ti(III)0,5p-0,8M-21h	0,005	1,00	0,80	MCHA	0	21	175	7,4	7,1	AFI+tridimita	15,3
Ti(III)1p-0,8M-4h	0,01	1,00	0,80	MCHA	0	4	175	7,3	8,3	AFI	15,1
Ti(III)2p-0,8M-4h	0,02	1,00	0,80	MCHA	0	4	175	7,5	6,2	AFI	14,0
Ti(III)2p-0,8M-6h	0,02	1,00	0,80	MCHA	0	6	175	7,5	6,8	AFI	18,9
Ti(III)2p-0,8M-21h	0,02	1,00	0,80	MCHA	0	21	175	7,5	7,2	AFI	15,4
Ti(III)4p-0,8M-4h	0,04	1,00	0,80	MCHA	0	4	175	6,7	7,3	AFI	13,2
Ti(III)4p-0,8M-18h	0,04	1,00	0,80	MCHA	0	18	175	6,7	7,2	AFI	16,1
Ti(III)2p-1,05T-4h	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0	4	135	6,3	5,8	CHA+amorfo	3,2
Ti(III)2p-1,05T-4h-40H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0	4	135	6,5	6,0	Amorfo	6,4
Ti(III)2p-1,05T-7h-40H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0	7	135	6,5	6,1	AFI+amorfo	14,6
Ti(III)2p-1,05T-21h-40H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0	21	135	6,5	6,2	AFI+CHA	6,2
Ti(III)2p-0,8T-4h	0,02	1,50	0,80	TEAOH	0	4	135	5,9	5,5	AFI	16,7
Ti(III)2p-0,8T-7h	0,02	1,50	0,80	TEAOH	0	7	135	5,9	5,4	AFI	15,7
Ti(III)2p-0,8T-21h	0,02	1,50	0,80	TEAOH	0	21	135	5,9	5,4	AFI	16,3
Ti(III)2p-0,8T-4h-40H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0	4	135	5,7	4,7	AFI	11,2
Ti(III)2p-0,8T-7h-40H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0	7	135	5,7	5,1	AFI	12,1
Ti(III)2p-0,8T-21h-40H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	0,02	1,50	1,05	TEAOH	0	21	135	5,7	5,0	AFI	9,4

<sup>a</sup> Materiales preparados con 40 moles de H<sub>2</sub>O en lugar de 25 como se indica en la composición general del gel: (1-*x*) Al : *y* P : *x* Ti(III) : *z* ADE : 25 H<sub>2</sub>O : *n* HCl.

<sup>b</sup> pH<sub>crist</sub> corresponde al pH de las aguas madres tras la cristalización.

<sup>c</sup> El rendimiento, η sólido, se calcula como la masa del sólido obtenido respecto a la masa del gel introducida en el autoclave.

### 4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

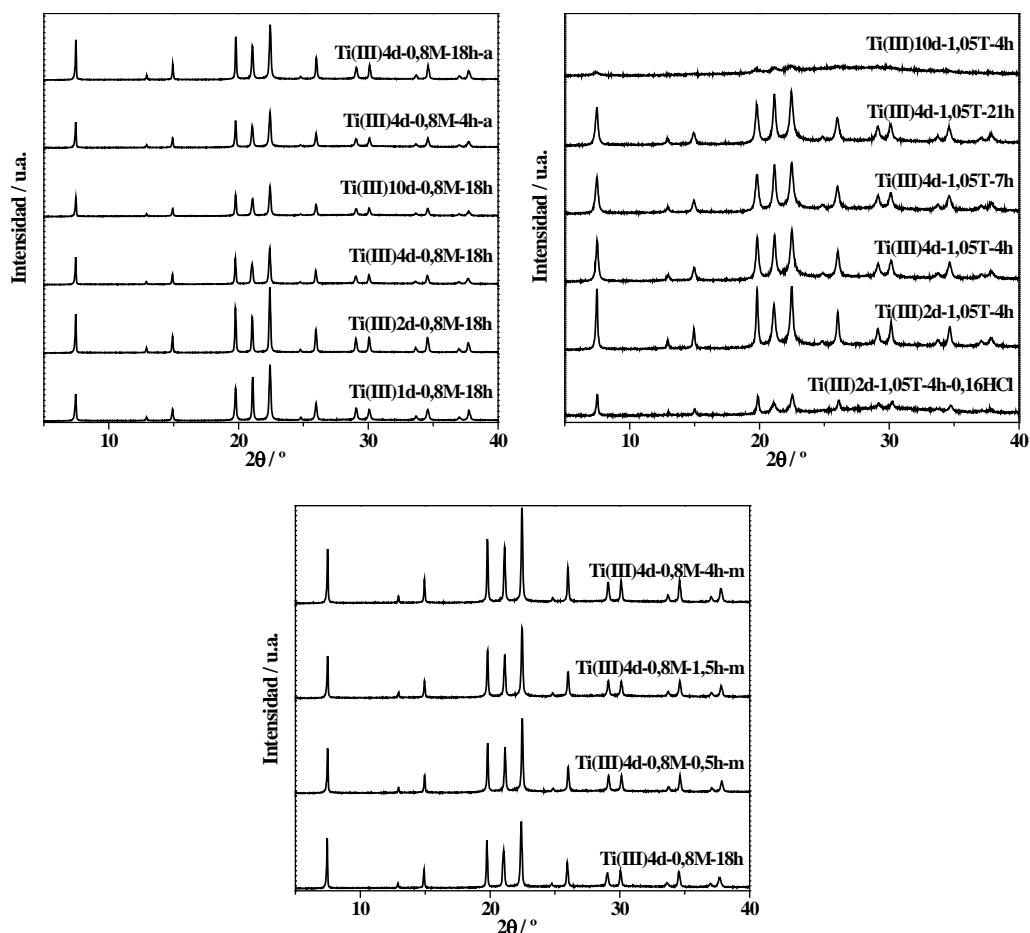
#### 4.3.1. Materiales obtenidos de síntesis

##### *Difracción de rayos X*

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos con las distintas composiciones de gel y condiciones de síntesis indicadas en la Tabla 4.1, empleando  $\text{TiCl}_3$  en disolución acuosa de HCl como fuente de iones de Ti(III), se presentan en la Figura 4.1. Todos los difractogramas de las muestras preparadas con MCHA como agente director de estructura, tanto en atmósfera controlada de nitrógeno como en contacto con el aire, presentan reflexiones intensas características de los materiales con estructura de tipo AlPO-5 (AFI) [9] y no se detectan reflexiones correspondientes a otras fases cristalinas. Los patrones de difracción de las muestras cuyo gel de síntesis se preparó en contacto con el aire, sin control de la atmósfera, muestran que a tan sólo 4 h de tratamiento hidrotérmico el material ya presenta la fase cristalina AFI, y a 18 h ha continuado cristalizando en ausencia de otras fases. Las diferencias en la intensidad relativa en los difractogramas de las muestras sintetizadas bajo atmósfera de nitrógeno ponen de manifiesto que a contenidos crecientes de Ti(III) en el gel de síntesis, la cristalinidad de las muestras disminuye a un mismo tiempo de cristalización. Este efecto también puede apreciarse en los difractogramas de las muestras sintetizadas bajo atmósfera de nitrógeno utilizando TEAOH como ADE (Figura 4.1 derecha), donde, para el mayor contenido de Ti, el patrón de difracción del material resultante presenta reflexiones correspondientes a AlPO-5 de muy poca intensidad y un importante fondo debido al material amorfo. Cuando se emplea TEAOH, tienen que ajustarse las cantidades de agente director de estructura y de HCl (por adición de HCl 37 % p/p) para que el pH del gel se encuentre dentro del rango 5,0–6,0 y favorecer así la cristalización de la fase AFI con este ADE. Una relación molar baja de HCl ( $n=0,16$ ) resulta en un material que a pesar de presentar reflexiones de fase AFI es mayormente amorfo, puesto que su difractograma de rayos X presenta un importante fondo. Por otro lado, con este ADE, el material cristaliza en sólo 4 h, ya que transcurridas 21 h la cristalización no evoluciona de manera apreciable.

La síntesis en horno microondas de muestras cuyo gel se preparó en el interior de la bolsa de guantes, favorece la cristalización de la estructura de AlPO-5, puesto que las muestras se obtienen con una cristalinidad notablemente mayor a tiempos de

cristalización más cortos que los empleados para el tratamiento térmico en estufa convencional.

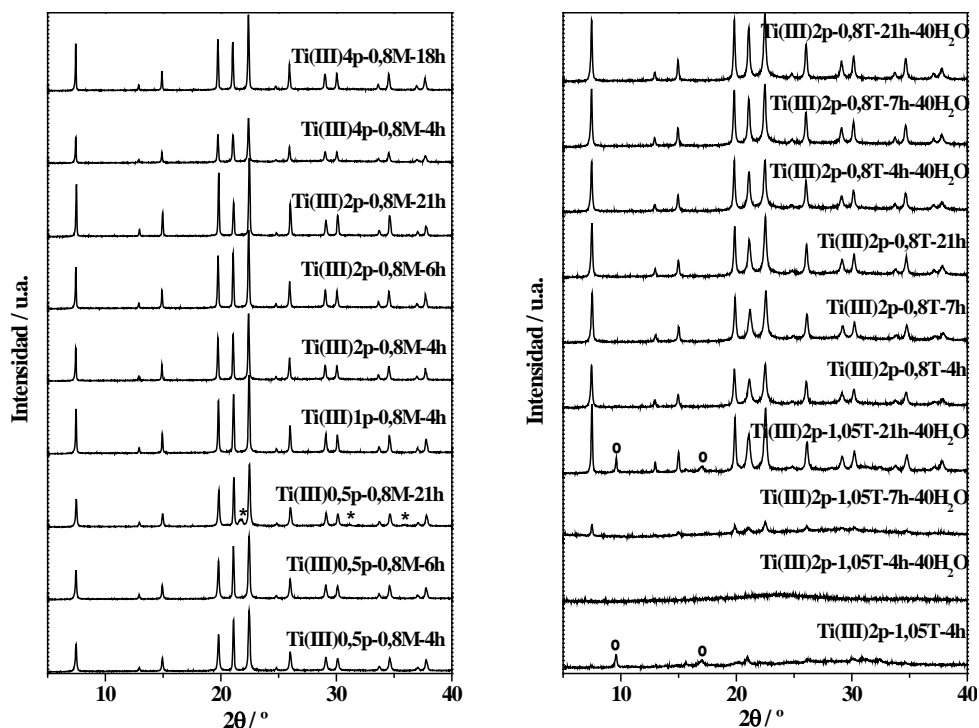


**Figura 4.1.** Difractogramas de rayos X de los materiales Ti(III)APO-5 sintetizados bajo diferentes condiciones, empleando  $\text{TiCl}_3$  en disolución como fuente de Ti(III). Izquierda: síntesis con MCHA como ADE. Derecha: síntesis con TEOAH como ADE. Centro abajo: síntesis en horno microondas, se representa también la muestra homóloga sintetizada en estufa para comparación.

En la Figura 4.2 se representan los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas empleando  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III), con las distintas composiciones de gel y bajo las diferentes condiciones de síntesis detalladas en la Tabla 4.1. En este caso también se emplearon MCHA y TEOAH como agentes directores de estructura. Los difractogramas de las muestras sintetizadas con el



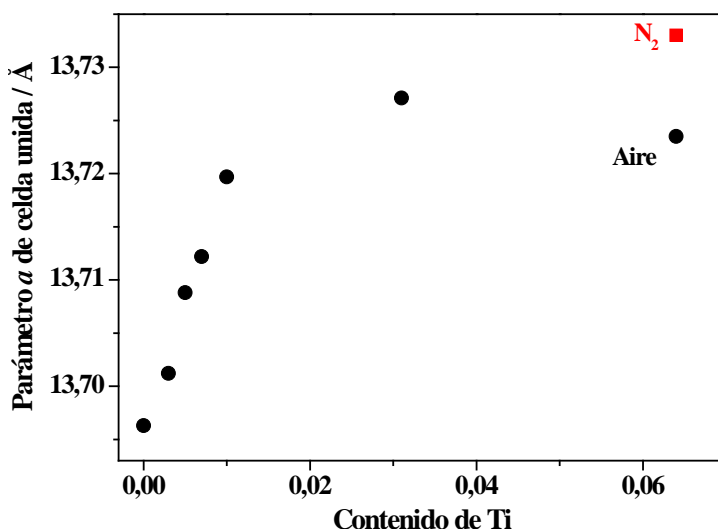
primero de ellos demuestran que todas cristalizaron con estructura AFI y en ausencia de otras fases, a excepción de la muestra de menor contenido de Ti(III) en el gel y mayor tiempo de cristalización, Ti(III)0,5p-0,8M-21h, que presenta reflexiones características de la fase densa tridimita, indicadas con un asterisco en su difractograma de rayos X. Este hecho indica que, para tal contenido de titanio en el gel, 21 h fue un tiempo de cristalización excesivamente largo, lo que está de acuerdo con la mayor velocidad de cristalización a contenidos de Ti(III) bajos, como se ha descrito en las muestras preparadas con  $\text{TiCl}_3$  en disolución. En las síntesis con TEAOH, una relación molar de ADE igual a la empleada al utilizar la fuente de  $\text{TiCl}_3$  en disolución de HCl (1,05 TEAOH) resulta en una estructura de tipo chabacita (CHA) con una cantidad importante de material amorfo a la vista del difractograma (Ti(III)2p-1,05T-4h) en la Figura 4.2 (derecha). Este resultado es probablemente una consecuencia del ADE empleado siendo el pH del gel superior a 6, ya que a dicho valor de pH el TEAOH dirige preferentemente la cristalización de la fase CHA sobre la fase AFI. Cuando esto ocurre, un aumento en la relación molar de  $\text{H}_2\text{O}$  favorece la formación de la estructura AlPO-5 [10]. Además, se estudió el efecto de disminuir el pH del gel utilizando una relación molar de TEAOH menor, igual a la empleada en las síntesis con MCHA ( $z=0,8$ ), ya que al utilizar la fuente de  $\text{TiCl}_3$  en polvo no se introduce HCl y, por tanto, no es necesario compensar el pH con la adición de ADE. El aumento del agua en el gel conduce a la cristalización de la fase AFI, cuyas reflexiones características son evidentes a partir de 7 h de tratamiento hidrotérmico. Sin embargo, tras 21 h vuelven a observarse reflexiones características de la fase CHA, indicadas con círculos en el difractograma. Por otro lado, al disminuir la cantidad de ADE la estructura de AlPO-5 cristaliza como única fase cristalina a los tres tiempos de cristalización estudiados. El cambio simultáneo de ambos parámetros, aumento de  $\text{H}_2\text{O}$  y disminución de TEAOH, también conduce a la cristalización de la fase AFI en ausencia de otras fases a los mismos tres tiempos de tratamiento hidrotérmico.



**Figura 4.2.** Difractogramas de rayos X de los materiales Ti(III)APO-5 sintetizados bajo diferentes condiciones, empleando  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III). Izquierda: síntesis con MCHA. Derecha: síntesis con TEAOH. Los asteriscos y los círculos indican difracciones características de las fases cristalinas tridimita y chabacita, respectivamente.

Las sustituciones isomórficas a menudo conllevan cambios en los parámetros de celda unidad de la estructura en la que se incorporan los heteroátomos y, de hecho, estos cambios estructurales pueden considerarse un indicio de que la incorporación ha tenido lugar. En el caso de la estructura AlPO-5, que cristaliza en el sistema hexagonal, el parámetro de celda  $a$  ha demostrado ser especialmente sensible a la incorporación de heteroátomos, mientras que  $c$  se mantiene prácticamente inalterado [10-12]. El parámetro de celda  $a$  de la estructura AFI, con grupo espacial  $P6cc$ , se representa en la Figura 4.3 frente al contenido de titanio en diferentes muestras Ti(III)APO-5 (Tabla 4.2) preparadas con MCHA como ADE bajo atmósfera controlada de nitrógeno durante la preparación del gel y manipuladas en contacto con el aire tras el tratamiento hidrotérmico. El parámetro  $a$  fue calculado a partir de los difractogramas de rayos X de las muestras seleccionadas según se indicó en el apartado 3.4.1 del capítulo anterior. Los valores obtenidos varían linealmente con el contenido de titanio en el sólido al menos hasta el valor de 0,015 moles de Ti, lo que

sugiere la incorporación de titanio en la red por sustitución isomórfica. A contenidos mayores dicha linealidad no se mantiene, lo que podría significar que por encima de este contenido una parte del titanio no se incorpora en la red sino que se encuentra extrarred. En la Figura 4.3 se representa, además, el valor obtenido para la muestra con mayor contenido de titanio que se manipuló en el interior de la bolsa de guantes, bajo atmósfera de nitrógeno, también después de la cristalización. De este modo, se evita la oxidación de los iones de Ti(III) presentes tras el tratamiento hidrotérmico. El valor obtenido en este caso para el parámetro  $a$  de celda unidad sugiere una mayor expansión de la celda en presencia de Ti(III) que cuando éste se oxida a Ti(IV), lo que se puede atribuir al mayor radio iónico del primero. Por tanto, para un determinado contenido de titanio es de esperar que las muestras manipuladas en atmósfera de nitrógeno muestren una mayor expansión de la celda unidad en comparación con las correspondientes expuestas al aire.



**Figura 4.3.** Variación del parámetro  $a$  de celda unidad de la estructura AFI con el contenido de Ti de las muestras determinado por análisis químico de ICP, expresado como fracción molar de acuerdo con la Tabla 4.2. Muestras expuestas al aire tras el tratamiento hidrotérmico (círculos negros), muestra manipulada bajo atmósfera de  $N_2$  (cuadrado rojo).

Aunque en una primera aproximación la tendencia observada, tanto para las muestras manipuladas sin control de la atmósfera como de la tratada en nitrógeno, puede atribuirse a la expansión de la celda unidad provocada por el mayor radio iónico de titanio comparado con los correspondientes radios iónicos de aluminio y fósforo de

la red  $\text{AlPO}_4$  y de Ti(III) frente a Ti(IV), hay otros fenómenos, que se describirán a lo largo de este capítulo, asociados a la incorporación de titanio en la red y que también pueden afectar a los parámetros de celda unidad.

#### **Análisis químico de ICP-OES**

Los resultados de los análisis químicos llevados a cabo por ICP-OES se recogen en la Tabla 4.2 para determinadas muestras, seleccionadas a partir de los resultados descritos de difracción de rayos X y los de espectroscopía de UV-visible que se describirán a continuación. Por tanto, se seleccionaron aquellas muestras de fase cristalina AFI, libre de impurezas, y cuyos espectros de UV las convertían en materiales más prometedores para el estudio de su actividad catalítica de acuerdo con la bibliografía.

Además, la Tabla 4.2 recoge los datos de las muestras Ti(IV)APO-5, sintetizadas con incorporación de Ti(IV), que se emplearán para comparación con los materiales Ti(III)APO-5 preparados en esta tesis. Los análisis químicos de ambos tipos de muestras indican la presencia de titanio en todas ellas. Sin embargo, la incorporación de titanio es menos efectiva cuando se emplea una fuente de iones de Ti(IV) y TPAOH como ADE, tal como se describe en bibliografía [4, 8]. En este caso, el contenido en el sólido es menor que el introducido en el gel inicial, mientras que el contenido de titanio en los materiales preparados con Ti(III) es, en todos los casos, igual o mayor que el del gel correspondiente, (Figura 4.4). Por esta razón, discusiones posteriores sobre los resultados de caracterización o actividad catalítica se harán comparando muestras Ti(III)APO-5 y Ti(IV)APO-5 con contenidos de titanio similares en los sólidos recuperados, en lugar de aquellos preparados con el mismo contenido de titanio en el gel de síntesis.

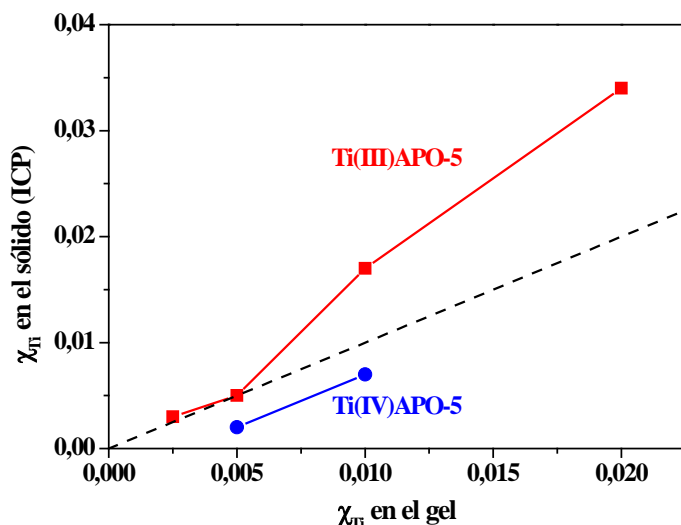
En los materiales Ti(III)APO-5 el contenido medido, además, no sigue una correlación lineal con la cantidad de titanio introducida en los geles de partida, como puede observarse en la Figura 4.4. Por encima de una relación molar de titanio en el gel  $x=0,01$ , el contenido de titanio en el sólido no se incrementa de manera paralela al del gel, sino que es mayor. La cantidad de titanio incorporada en las muestras Ti(III)APO-5 varía entre 0,06 y 1,5 átomos por celda unidad (c.u.) en la estructura AFI (24 átomos T/c.u.), en función de su concentración en el gel de síntesis.

**Tabla 4.2.** Fracción molar de Ti, Al y P en los geles de síntesis y los correspondientes valores determinados por ICP-OES de las muestras Ti(III)APO-5 seleccionadas y de los materiales Ti(IV)APO-5 empleados para comparación de los resultados. Se incluyen también los datos de un AlPO-5 sin Ti (AlPO-0,8M).

Muestra	Composición del gel <sup>a</sup>			Composición del sólido <sup>b</sup>		
	Ti	Al	P	Ti	Al	P
AlPO-0,8M	0	0,500	0,500	0	0,515	0,485
Ti(III)1d-0,8M-18h	0,005	0,495	0,500	0,007	0,495	0,498
Ti(III)2d-0,8M-18h	0,010	0,490	0,500	0,010	0,481	0,508
Ti(III)4d-0,8M-18h	0,020	0,480	0,500	0,031	0,494	0,475
Ti(III)10d-0,8M-18h	0,050	0,450	0,500	0,064	0,493	0,443
Ti(III)2d-1,05T-4h	0,010	0,490	0,750	0,012	0,464	0,524
Ti(III)4d-1,05T-4h	0,020	0,480	0,750	0,021	0,451	0,528
Ti(III)0,5p-0,8M-4h	0,003	0,497	0,500	0,003	0,506	0,491
Ti(III)1p-0,8M-4h	0,005	0,495	0,500	0,005	0,505	0,490
Ti(III)2p-0,8M-4h	0,010	0,490	0,500	0,017	0,513	0,470
Ti(III)4p-0,8M-4h	0,020	0,480	0,500	0,034	0,513	0,453
Ti(III)4p-0,8M-18h	0,020	0,480	0,500	0,033	0,464	0,503
Ti(III)2p-0,8T-4h	0,010	0,490	0,750	0,017	0,485	0,498
Ti(III)2p-0,8T-4h-40H <sub>2</sub> O	0,010	0,490	0,750	0,019	0,479	0,502
Ti(IV)1-0,5P-8d	0,005	0,500	0,500	0,002	0,509	0,489
Ti(IV)2-0,5P-8d	0,010	0,500	0,500	0,007	0,521	0,472
Ti(IV)4-0,8M-7h	0,020	0,500	0,480	0,023	0,487	0,489

<sup>a</sup> La composición general del gel para muestras con Ti(III) era: (1-x) Al : y P : x Ti(III) : z ADE : 25 H<sub>2</sub>O : n HCl. Para muestras con Ti(IV) y TPAOH según las referencias [4, 8]: 1,0 Al : 1,0 P : x Ti(IV) : 0,5 TPAOH : 20 H<sub>2</sub>O, y con Ti(IV) y MCHA: 1,0 Al : 0,96 P : 0,04 Ti(IV) : 0,8 MCHA : 25 H<sub>2</sub>O.

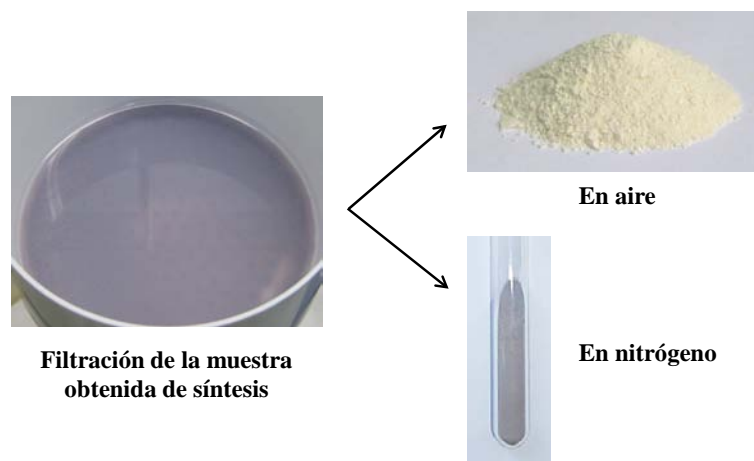
<sup>b</sup> Contenidos de Ti, Al y P expresados considerando que Ti+Al+P=1, de tal modo que la composición corresponde a la fórmula general TO<sub>2</sub>.



**Figura 4.4.** Contenido de Ti en el gel de síntesis frente al contenido de Ti en los sólidos obtenidos, determinado por ICP de acuerdo con la Tabla 4.2. Materiales Ti(III)APO-5 preparados con  $TiCl_3$  en polvo (cuadrados rojos) y Ti(IV)APO-5 convencionales [4, 8] (círculos azules). La línea discontinua corresponde a la relación Ti sólido/Ti gel=1.

### **Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa**

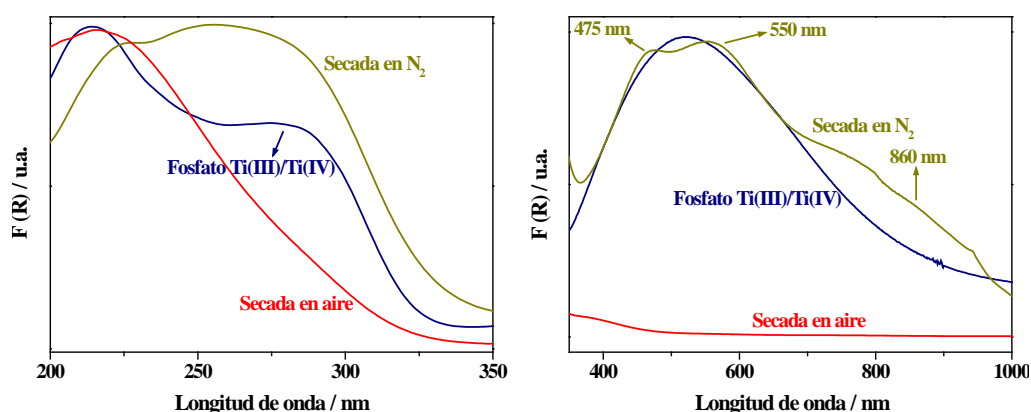
Los análisis químicos confirman la presencia de titanio en los sólidos, pero no proporcionan ninguna información acerca de su estado de oxidación. Los iones de Ti(III) poseen un color característico debido a su configuración electrónica  $d^1$ , por lo que el color de las muestras es un indicio visual de la presencia de titanio en dicho estado de oxidación. Los sólidos recuperados tras el tratamiento hidrotérmico tienen un color violeta bastante similar al color del gel de síntesis de partida. Este color también se ha observado en fosfatos de titanio de valencia mixta, que poseen iones de Ti(III) y Ti(IV) en su estructura, como se describe en bibliografía [13, 14]. El color de las muestras obtenidas permanece inalterado cuando la filtración, el lavado y el secado se llevan a cabo en el interior de la bolsa de guantes bajo atmósfera de nitrógeno (Figura 4.5). Sin embargo, el color de los sólidos se convierte en blanco-amarillento cuando se exponen al aire. Estas observaciones sugieren que al menos una cantidad importante del Ti(III) inicial permanece en este estado de oxidación a lo largo del proceso de cristalización.



**Figura 4.5.** Fotografías de la muestra  $\text{Ti(III)4d-0,8M-18h}$  en las diferentes etapas de filtración y secado, mostrando la evolución del color. Izquierda: muestra húmeda durante la filtración después de la cristalización. Derecha arriba: después de filtrarse y secarse expuesta al aire. Derecha abajo: después de filtrarse y secarse bajo atmósfera inerte.

Los espectros de UV-visible reflejan el entorno y estado de oxidación de los centros de titanio en los sólidos y, por ello, en la Figura 4.6 se representan la región UV y la región visible del espectro registrado mediante reflectancia difusa del material  $\text{Ti(III)4d-0,8M-18h}$  obtenido de síntesis. En la región UV del espectro de la muestra que se manipula bajo atmósfera inerte y conserva el color violeta se observan claramente dos bandas centradas en 225 y 275 nm. Sin embargo, cuando el material se expone al aire, la banda a mayor longitud de onda disminuye considerablemente de intensidad. Para una mejor interpretación de los resultados, los espectros se han comparado con el correspondiente a uno de los fosfatos de titanio mencionados anteriormente, con mezcla de átomos de  $\text{Ti(III)}$  y  $\text{Ti(IV)}$  en coordinación octaédrica, preparado según se describe en bibliografía [13] y en el apartado 3.2.5 del procedimiento experimental de esta tesis. En este material, no existen enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$  y, por tanto, los centros de titanio están aislados. Los átomos de  $\text{Ti(III)}$  se encuentran unidos a cuatro grupos  $\text{PO}_4$  de la estructura a través de los átomos de oxígeno y a dos moléculas de agua, mientras que los átomos de  $\text{Ti(IV)}$  también están octaédricamente coordinados, en este caso, con seis grupos  $\text{PO}_4$ . El espectro de UV de este material presenta dos bandas, centradas en 220 y 280 nm, características del proceso de transferencia de carga desde los átomos de oxígeno a los de titanio en los enlaces  $\text{Ti-O}$ . En base a este resultado, las bandas observadas a menor (225 nm) y mayor (275 nm) longitud de onda en el espectro de la muestra de síntesis secada en nitrógeno,

pueden deberse a la presencia de entornos O–Ti(IV) y O–Ti(III), respectivamente. En la muestra de color blanco-amarillento el Ti(III) que había presente se habrá oxidado y, por consiguiente, en su espectro de UV no se detecta una banda tan significativa en torno a 275–280 nm. La presencia de Ti(IV) en la muestra que no se expuso al aire, debe ser consecuencia de la oxidación parcial del Ti(III) presente inicialmente en el gel durante el proceso de cristalización. Sin embargo, a la vista del intenso color que las muestras conservan después de la cristalización a pesar de su bajo contenido en Ti(III) y de la alta intensidad relativa que presentan las bandas asignadas a este metal en el estado de oxidación bajo, la oxidación deberá afectar a una fracción pequeña del Ti(III) inicial.



**Figura 4.6.** Regiones UV (izquierda) y visible (derecha) de los espectros normalizados de UV-visible por reflectancia difusa del material Ti(III)4d-0,8M-18h obtenido de síntesis después de filtrarse y secarse bajo atmósfera de  $N_2$  o en contacto con el aire. El espectro de UV-visible del fosfato de Ti(III)/Ti(IV) también se muestra para comparación. La intensidad de la región visible está multiplicada por 5 respecto a la intensidad de la región UV. La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas en todo el intervalo UV-visible estudiado.

En la región visible del espectro de la muestra Ti(III)4d-0,8M-18h de color violeta, se observan dos bandas parcialmente solapadas a 475 y 550 nm y, además, se detecta un hombro ancho en torno a 860 nm. El fosfato de Ti(III)/Ti(IV) utilizado como referencia muestra una única banda centrada aproximadamente en 515 nm que, de acuerdo con su estructura cristalina, corresponde a las transiciones d–d de los centros de Ti(III) coordinados a cuatro unidades –OP y a dos moléculas de agua. Un espectro similar ha sido descrito también para el material TiGAPO-1 [14], que



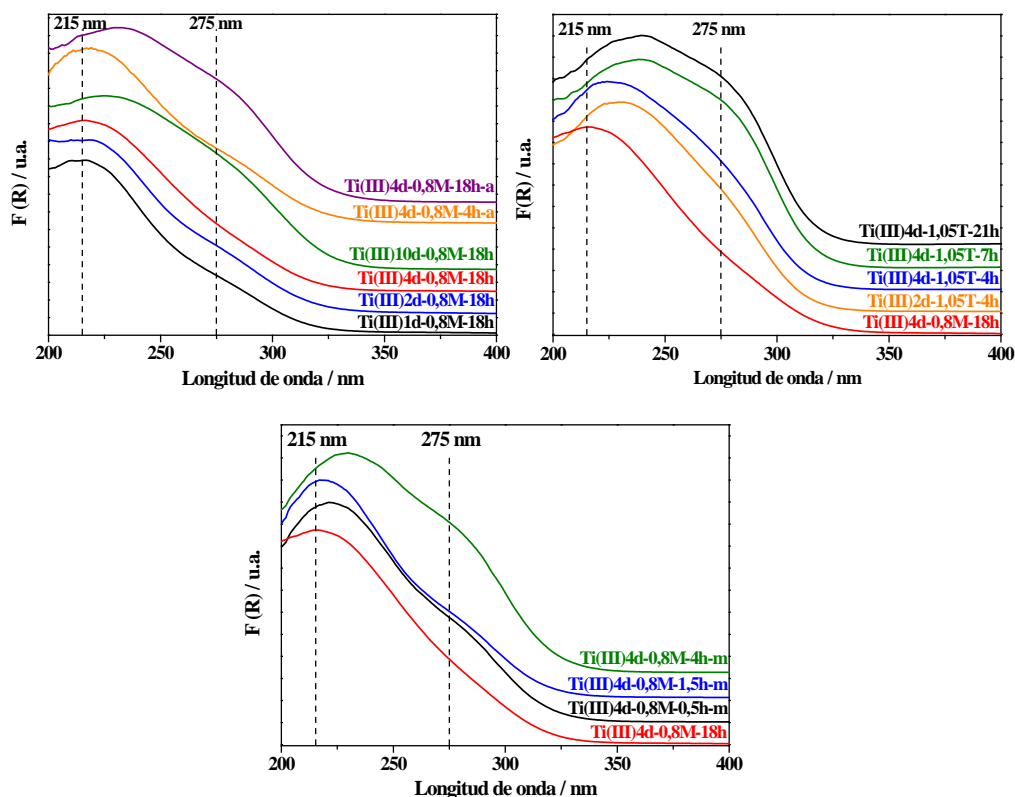
muestra una banda ancha centrada en 495 nm, atribuida a las transiciones d-d de los centros de Ti(III) en el entorno de coordinación  $\text{Ti(OP)}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . Por tanto, las dos bandas observadas en el espectro de la muestra manipulada bajo atmósfera inerte también se atribuyen a transiciones d-d de los centros de Ti(III) presentes en la estructura AFI, y el hecho de observar dos bandas puede deberse a una distorsión de la simetría octaédrica en el entorno del metal. Este resultado, además, sugiere que los átomos de Ti(III) presentes en la estructura AFI deben estar unidos a otras moléculas adicionales, seguramente agua, para completar la coordinación octaédrica. Sin embargo, especies de Ti(III) hidratadas en disolución acuosa sufren una desprotonación espontánea que resulta en especies  $\text{Ti-OH}$  [15] y, por consiguiente, tanto moléculas de agua como iones hidroxilo pueden estar coordinados a los centros de Ti(III) en la estructura. En cualquier caso, después de la exposición de la muestra al aire, las bandas asignadas a las transiciones d-d desaparecen, como era de esperar debido a la oxidación de Ti(III) a Ti(IV) por el oxígeno atmosférico. La asignación del hombro centrado en torno a 860 nm se realiza por comparación con la banda observada a 870 nm en materiales TAPO-5 preparados con Ti(IV) después de ser reducidos con hidrógeno a alta temperatura [16, 17]. La similitud entre ellas conduce a atribuir el hombro detectado a centros de Ti(III) en coordinación tetraédrica en la estructura  $\text{AlPO}_4$ .

Los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de las muestras oxidadas, expuestas al aire durante el proceso de filtración y secado, y cuyos patrones de difracción de rayos X de las Figuras 4.1 y 4.2 confirman la obtención de la estructura AFI como única fase cristalina, se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8. En ningún caso se observan bandas a 330–350 nm indicativas de la formación indeseada de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) extrarred.

En la Figura 4.7 se representan los espectros de las muestras preparadas empleando  $\text{TiCl}_3$  en disolución acuosa de HCl como fuente de Ti(III), con las distintas composiciones de gel y condiciones de síntesis que se indicaron en la Tabla 4.1, utilizando MCHA y TEAOH como agentes directores de estructura, y radiación microondas para el tratamiento térmico de una de las síntesis. Todos los espectros de las muestras preparadas con MCHA como ADE están dominados por una banda intensa centrada en el rango de longitudes de onda entre 213 y 230 nm, debida a la transferencia de carga desde los átomos de oxígeno de la red a los centros de Ti(IV) aislados. Esta banda se hace ligeramente más ancha y asimétrica a medida que se

incrementa el contenido de titanio en el gel, y consecuentemente en el sólido (Tabla 4.2), aumentando progresivamente la intensidad en la región por encima de 250 nm y dando lugar a un hombro en torno a 275 nm. Estas señales registradas a mayores longitudes de onda se deberán a la presencia de átomos de titanio conectados a través de un átomo de oxígeno, es decir, en unidades del tipo Ti–O–Ti. Desde el punto de vista catalítico, estas especies no son deseadas en Ti-zeolitas, siendo preferibles los centros aislados de titanio [18] que den lugar a bandas estrechas en los espectros de UV.

Usualmente, las bandas en la región de 270–280 nm se atribuyen a la presencia de especies de Ti extrarred. Sin embargo, Chiesa y colaboradores han demostrado recientemente [16, 17, 19] que, aunque el Ti(IV) puede reemplazar a un átomo de P(V) resultando en centros aislados de Ti(IV) unidos a átomos de Al(III), también es posible la sustitución simultánea de un par Al–O–P por dos cationes de  $\text{Ti}^{4+}$  en la estructura AlPO-5, sin alterar la carga neta de dicha red. Este mecanismo de sustitución da lugar, por tanto, a unidades Ti–O–Ti responsables de la contribución observada en torno a 270–280 nm en el espectro de UV, apareciendo desplazadas hacia el azul respecto a las cadenas infinitas Ti–O–Ti que forman la anatasa. Sin embargo, este mecanismo de incorporación no puede aplicarse de manera tan simple a los materiales preparados en este trabajo en presencia de Ti(III) en el gel de síntesis. La sustitución del par Al–O–P por dos átomos de Ti(III) conduce a una situación muy inestable, ya que se generarían dos cargas negativas en la estructura. Por tanto, el origen de las contribuciones en torno a 275 nm puede asignarse igualmente a unidades Ti(IV)–O–Ti(IV) pero probablemente resultantes de la oxidación de unidades Ti(III)–O–Ti(IV), que son las que se incorporarían durante la cristalización y que sólo generan una carga negativa respecto al par Al–O–P al que sustituyen teóricamente. Según este mecanismo de incorporación, un átomo de Al(III) sería reemplazado por Ti(III) y el átomo de P(V) vecino sería reemplazado simultáneamente por un Ti(IV) resultante de la oxidación parcial del Ti(III), presente inicialmente en el gel, durante el tratamiento hidrotérmico, proceso que, de hecho, está termodinámicamente favorecido [20]. De acuerdo con esta explicación, anteriormente se ha discutido la presencia de la banda debida a la transferencia de carga desde los oxígenos a átomos de Ti(IV) en la muestra que no se expuso al aire durante el proceso de filtración y secado (Figura 4.6 izquierda). Además, cabría esperar que la probabilidad de formar los pares Ti–O–Ti descritos aumente con el contenido de titanio en el gel de síntesis.



**Figura 4.7.** Región UV de los espectros de UV-visible de los materiales Ti(III)APO-5 sintetizados bajo diferentes condiciones, empleando  $\text{TiCl}_3$  en disolución como fuente de Ti(III), y expuestos al aire tras el tratamiento hidrotérmico. Izquierda: síntesis con MCHA. Derecha: síntesis con TEAOH. Centro abajo: síntesis en horno microondas. En los dos últimos casos se representa también una muestra sintetizada con MCHA en estufa para facilitar la comparación. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

Por su parte, las muestras sintetizadas en contacto con la atmósfera ambiente durante la preparación del gel, muestran una contribución a 275 nm más importante que la observada en la correspondiente muestra preparada con el mismo contenido de Ti(III) y bajo atmósfera inerte en la bolsa de guantes (Figura 4.7). Tal resultado sigue la línea de lo expuesto en el párrafo anterior, ya que la exposición al aire durante la preparación del gel favorece la oxidación de los iones  $\text{Ti}^{3+}$  a  $\text{Ti}^{4+}$  incluso antes del tratamiento hidrotérmico, contribuyendo a la formación de las unidades  $\text{Ti(IV)-O-Ti(III)}$ , así como  $\text{Ti(IV)-O-Ti(IV)}$  si el grado de oxidación es alto. Consecuentemente,

en el espectro de UV se detecta un hombro de mayor intensidad en el rango 270–280 nm, que se hace más pronunciado al aumentar el tiempo de cristalización.

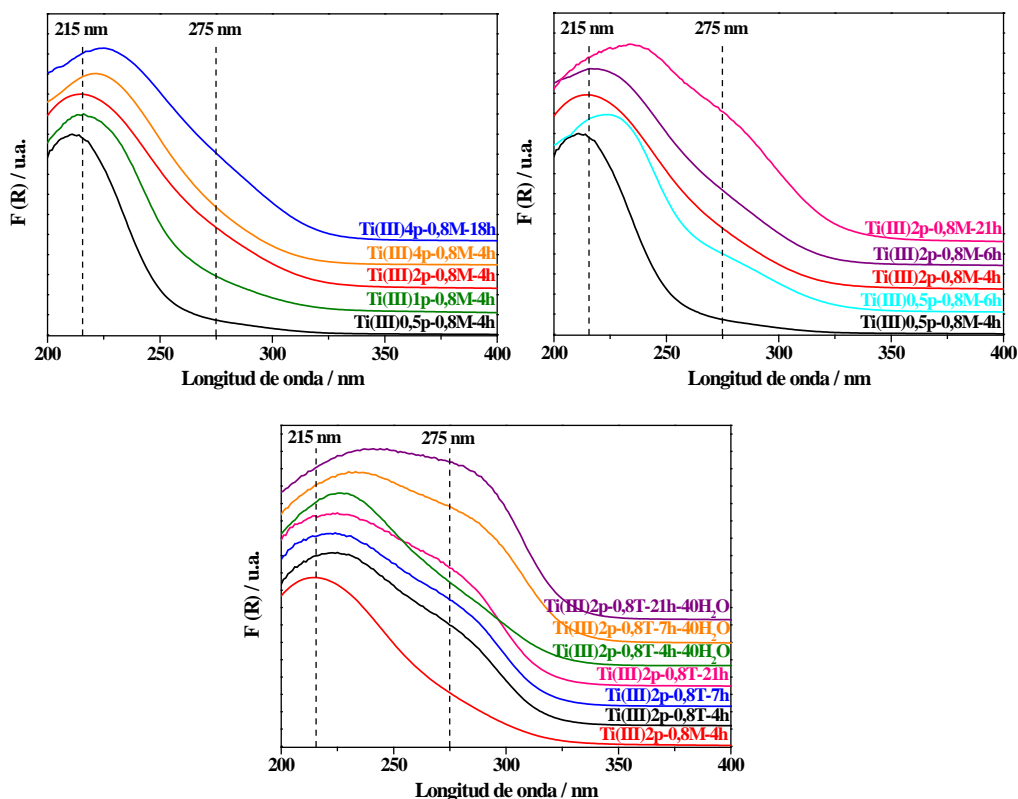
El uso de TEOAH como agente director de estructura en general produce un desplazamiento hacia el rojo de los espectros (Figura 4.7 derecha) en comparación con los de las muestras preparadas con MCHA. En este caso, las bandas están centradas en el rango de 225 a 240 nm con una contribución muy notable en torno a 275 nm desde tiempos de cristalización de tan sólo 4 h, y que continúa incrementándose hasta alcanzar una intensidad relativa próxima a la de la banda principal en los siguientes tiempos de tratamiento hidrotérmico estudiados, a 7 h y 21 h.

Por otro lado, las muestras cuyo tratamiento térmico se llevó a cabo con radiación microondas (Figura 4.7 abajo) parecen menos prometedores para catálisis redox, en cuanto a la posición de la banda principal en sus espectros de UV y a la intensidad de la segunda contribución se refiere, que las muestras obtenidas por calefacción en estufa convencional. A pesar de que tanto la preparación del gel de síntesis como el llenado de los autoclaves se llevaron a cabo en atmósfera controlada de nitrógeno, en todos los sólidos obtenidos tras la cristalización no se observó ningún indicio de Ti(III) presente, ya que no conservaron color violeta, sino que se obtuvieron con color totalmente blanco. En su espectro de UV, incluso la muestra de menor tiempo de cristalización (30 minutos) presenta un hombro centrado en 275 nm de mayor contribución que la muestra obtenida tras 18 h de cristalización en estufa convencional. Los resultados observados sugieren que la radiación microondas a la temperatura de síntesis contribuye a la oxidación de los iones  $Ti^{3+}$  y a la consecuente generación de las unidades Ti–O–Ti, responsables del hombro detectado en el espectro de UV.

La región UV de los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de las muestras preparadas empleando  $TiCl_3$  en polvo como fuente de Ti(III) y bajo las diferentes condiciones detalladas en la Tabla 4.1, se representa en la Figura 4.8. Los espectros de UV de los materiales sintetizados con MCHA como ADE están dominados por una banda intensa centrada en el rango de longitudes de onda 210–222 nm, situándose el máximo de la banda entre 210 y 215 nm en las muestras con menor contenido de Ti (muestras Ti(III)0,5p-0,8M-4h, Ti(III)1p-0,8M-4h, Ti(III)2p-0,8M-4h). Al igual que se observaba en las muestras sintetizadas con  $TiCl_3$  en disolución, al incrementar el contenido de titanio en los sólidos (Tabla 4.2) se produce un ligero ensanchamiento de la banda y aumenta la intensidad de la contribución en torno a 275

nm. Además, en las muestras más ricas en titanio (Ti(III)4p-0,8M-4h y Ti(III)4p-0,8M-18h) se detecta un desplazamiento del máximo de la banda hacia el rojo, estando centrada aproximadamente en 222 nm. En esta ocasión, de nuevo se observa que el tiempo de cristalización tiene influencia sobre el espectro de UV, independientemente del contenido de titanio en el material. A tiempos más largos de cristalización, la banda principal se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda mayores y su anchura, así como la intensidad del hombro a 275 nm, aumenta. Puesto que el contenido de titanio en ambas muestras es muy similar (Tabla 4.2) el efecto observado en sus espectros de UV podría indicar que se produce una redistribución de los centros de titanio en los cristales con el tiempo de cristalización.

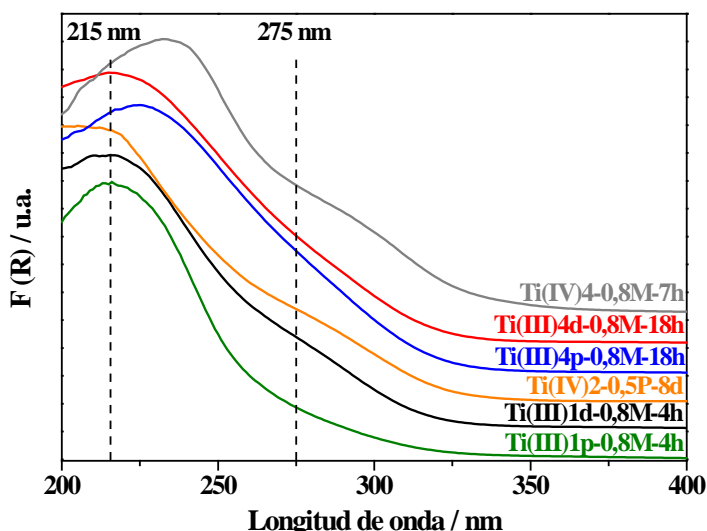
El efecto en el espectro de UV de las muestras sintetizadas empleando TEAOH como ADE respecto de las sintetizadas con MCHA es, en este caso, incluso más notable que en las muestras preparadas con  $\text{TiCl}_3$  en disolución. En la Figura 4.8 (centrada abajo) se representa el espectro de la muestra con el mismo contenido de titanio y preparada con MCHA y  $\text{TiCl}_3$  en polvo, para facilitar la comparación. En las muestras obtenidas en presencia de TEAOH, la banda principal de los espectros se encuentra centrada en el rango de longitudes de onda de 220 a 240 nm. Con el tiempo de cristalización la intensidad de la segunda contribución se incrementa considerablemente, especialmente en las muestras preparadas con mayor proporción de agua en el gel, donde llega a alcanzar una intensidad muy similar a la de la primera contribución. Además, el máximo de las bandas de estas muestras se encuentra desplazado hacia el rojo.



**Figura 4.8.** Región UV de los espectros de UV-visible de los materiales Ti(III)APO-5 sintetizados bajo diferentes condiciones, empleando  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III), y expuestos al aire tras el tratamiento hidrotérmico. Izquierda: síntesis con MCHA. Derecha: síntesis con MCHA a diferentes tiempos de cristalización. Centro abajo: síntesis con TEAOH, se representa también la muestra homóloga sintetizada con MCHA para comparación. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

Por otro lado, los espectros de UV-visible de los materiales TAPO-5 preparados con fuentes de Ti(IV) se representan en la Figura 4.9. La comparación con las muestras Ti(III)APO-5 con un contenido similar de titanio en el sólido, determinado por análisis químico de ICP (Tabla 4.2), muestra que el máximo de la banda de transferencia de carga se sitúa a mayor longitud de onda, en la región 230–240 nm, y destaca el hombro en torno a 290 nm, de acuerdo con la bibliografía [2]. Por tanto, las muestras sintetizadas con el procedimiento descrito en este trabajo empleando fuentes de Ti(III) parecen presentar una distribución más homogénea de

titanio en la estructura que las obtenidas por incorporación de Ti(IV) y disminuyen la formación indeseada de una cantidad significativa de unidades Ti–O–Ti.



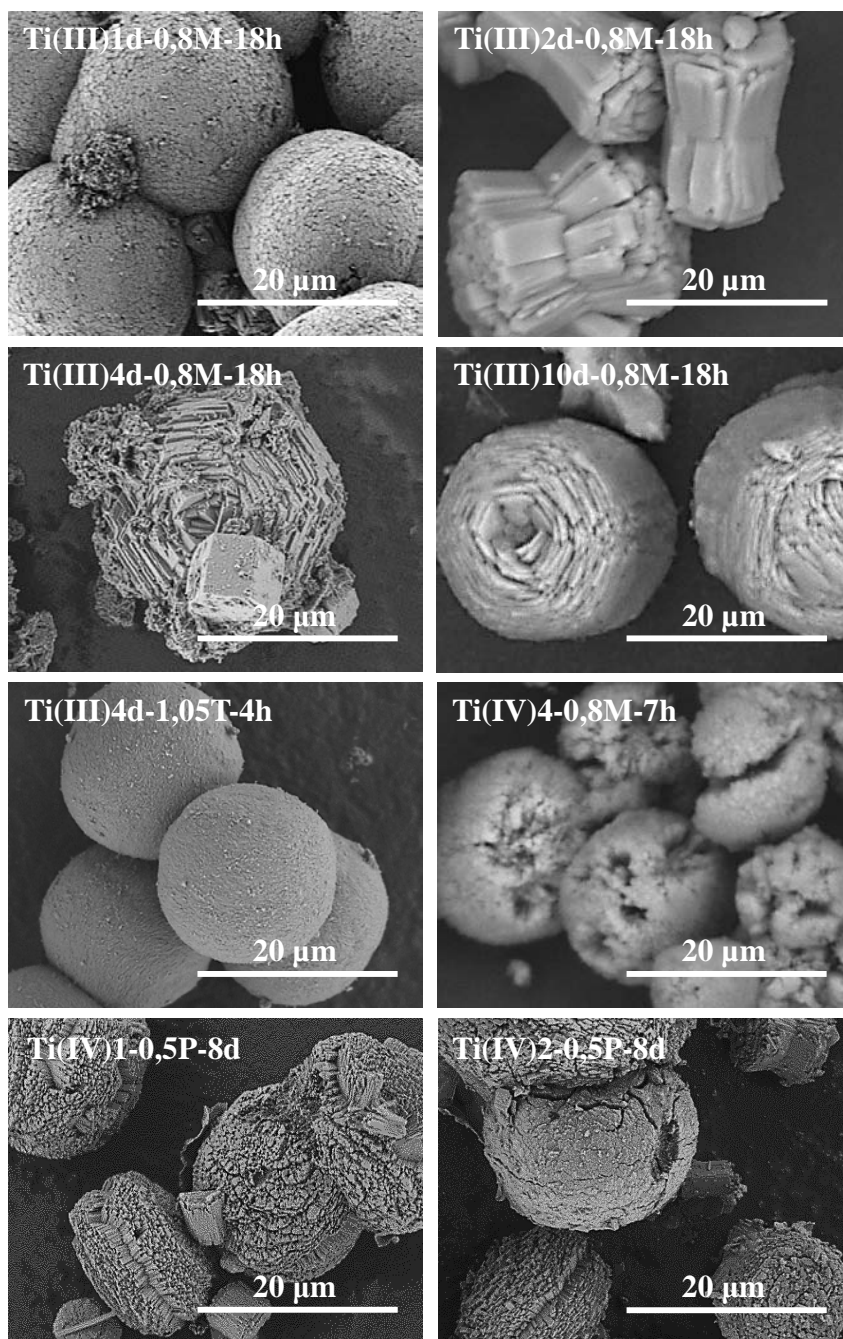
**Figura 4.9.** Comparación de los espectros de UV-visible en la región UV de materiales Ti(III)APO-5, con dos contenidos diferentes de Ti(III) en el gel y preparados con ambas fuentes de dicho ion, y materiales Ti(IV)APO-5 con contenidos de titanio en los sólidos similares. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

### Microscopía electrónica de barrido

La morfología y tamaño de los cristales de los materiales preparados se estudiaron por microscopía electrónica de barrido. La Figura 4.10 presenta micrografías de algunas muestras representativas de las diferentes morfologías de los cristales y de los agregados obtenidos. Todas las muestras están constituidas por agregados policristalinos de diferentes formas pero con tamaños similares, en el rango de 15 a 30  $\mu\text{m}$ . La muestra Ti(III)1d-0,8M-18h representa al grupo de muestras obtenidas en agregados esféricos de cristales con forma de barras alargadas, como ya ha sido observado en otros materiales MeAPO-5 preparados con MCHA [12, 21]. Otras muestras que se obtienen con esta morfología son Ti(III)0,5p-0,8M-4h, Ti(III)1p-0,8M-4h y Ti(III)2p-0,8M-4h. La muestra Ti(III)2d-0,8M-18h presenta una morfología única entre todas las muestras estudiadas en este capítulo, cristalizando en agregados con forma de fajo. Esta morfología también ha sido descrita en algunos

materiales con estructura AlPO-5 preparados con el mismo agente director de estructura (MCHA) [21], aunque con un tamaño de cristal más pequeño que el observado en este caso. Las muestras preparadas con MCHA como ADE y un 4% de titanio reemplazando teóricamente átomos de aluminio (Ti(III)4d-0,8M-18h, Ti(III)4p-0,8M-4h y Ti(III)4p-0,8M-4h), se obtienen en aglomerados con forma de prisma hexagonal de cristales fusionados como se muestra en la imagen de la muestra Ti(III)4d-0,8M-18h. El material Ti(III)10d-0,8M-18h también está formado por cristales fusionados agregados en aglomerados de forma prácticamente cilíndrica. Las muestras preparadas con TEOH como ADE (Ti(III)2d-1,05T-4h, Ti(III)4d-1,05T-4h, Ti(III)2p-0,8T-4h y Ti(III)2p-0,8T-4h-40H<sub>2</sub>O), representadas en la Figura 4.10 por la muestra Ti(III)4d-1,05T-4h, están constituidas por agregados de forma esférica compuestos por finas láminas de tamaño nanométrico. Por otro lado, las muestras preparadas por incorporación de Ti(IV) cristalizan en agregados policristalinos de tamaño entre 15 y 20  $\mu\text{m}$ . Las micrografías de la muestra preparada con MCHA como ADE (Ti(IV)4-0,8M-7h) y de las dos muestras convencionales preparadas con TPAOH, según se describe en bibliografía [4, 8], (Ti(IV)1-0,5P-8d y Ti(IV)2-0,5P-8d) se muestran también en la Figura 4.10 para comparación con los materiales de estudio en esta tesis.





**Figura 4.10.** Micrografías de SEM de los materiales Ti(III)APO-5 representativos de las diferentes morfologías obtenidas y de los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales.

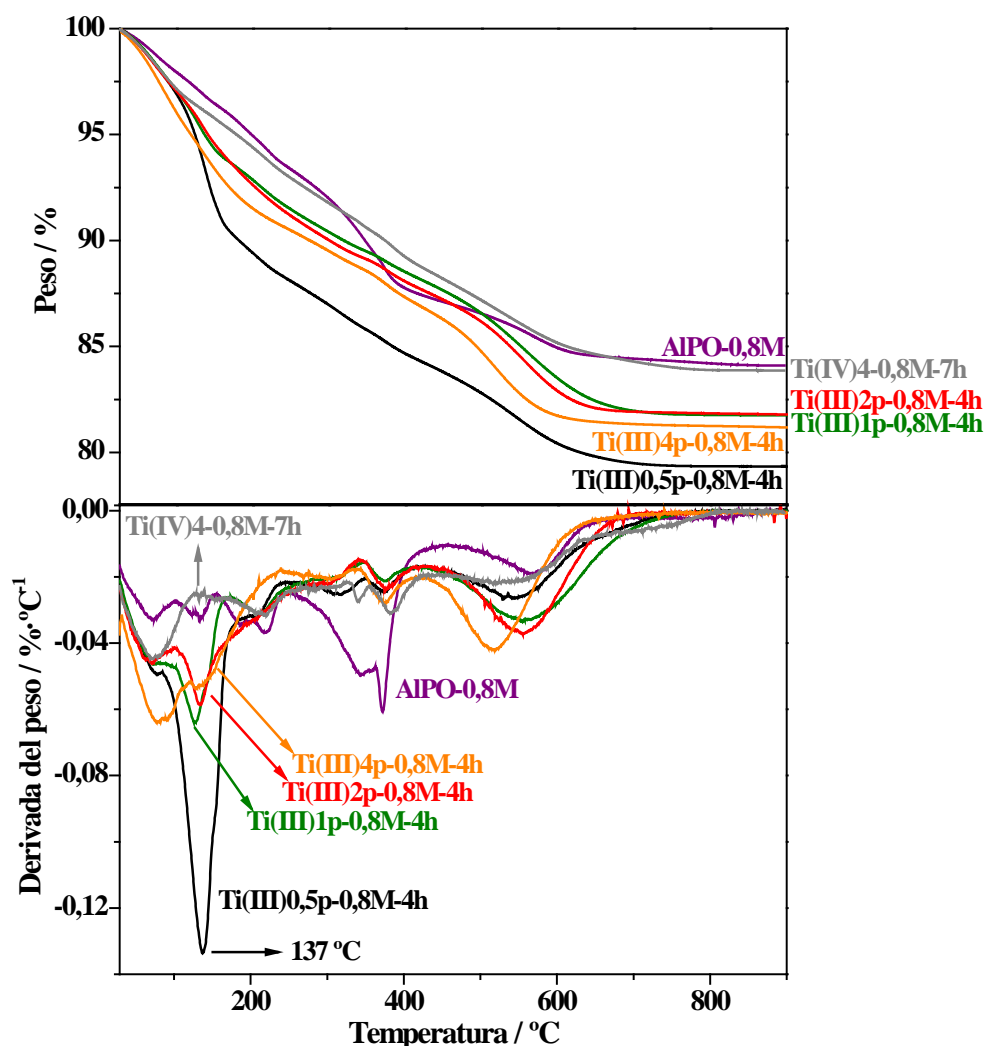
### **Análisis termogravimétrico y análisis químico elemental**

El contenido de material orgánico ocluido en el interior de los canales de los diferentes sólidos se determinó mediante análisis químico de C, H y N (CHN) y análisis termogravimétrico (ATG).

Las curvas de ATG y DTG de las muestras obtenidas de síntesis con diferentes contenidos de titanio, empleando la fuente de  $\text{TiCl}_3$  en polvo y MCHA como ADE, después de exponerse al aire tras el tratamiento hidrotérmico y a un grado de humedad controlada se muestran en la Figura 4.11. Mientras que los patrones de pérdida de peso son cualitativamente similares, existen algunas diferencias apreciables desde un punto de vista cuantitativo. En la Tabla 4.3 se recogen las diferentes pérdidas de peso registradas en el análisis de los materiales preparados en este trabajo. Se pueden identificar hasta cinco pérdidas de peso diferentes, dos de ellas a temperatura inferior a  $200^\circ\text{C}$ . La pérdida que tiene lugar a menor temperatura está centrada en  $65\text{--}80^\circ\text{C}$  y puede atribuirse a la desorción del agua ocluida en los canales de la estructura, la siguiente pérdida en el rango  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  y centrada en torno a  $130^\circ\text{C}$  puede atribuirse también a las moléculas de agua, pero en este caso se encuentran más fuertemente retenidas por la muestra. Las pérdidas de peso observadas a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$  se asignan a la descomposición o combustión de las especies orgánicas, utilizadas como ADE durante las síntesis, y que quedan ocluidas en los canales de la estructura AFI. Esto ocurre en un proceso complejo que conduce finalmente a las tres pérdidas a alta temperatura observadas en las curvas de ATG y DTG.

Los procesos de descomposición y combustión de las especies orgánicas, (MCHA en la Figura 4.11), en las muestras que contienen titanio presentan algunas diferencias con los procesos que ocurren en un AlPO-5 en ausencia de este heteroátomo. En ambos casos, la pérdida de peso debida al ADE se produce principalmente en dos pasos centrados en el rango de temperaturas de  $335\text{--}385$  y  $510\text{--}565^\circ\text{C}$ . Sin embargo, la primera de estas pérdidas de peso en el AlPO-5 se produce a unos  $50^\circ\text{C}$  de temperatura por debajo de las muestras dopadas con titanio y cuantitativamente corresponde a la pérdida principal. Estas diferencias sugieren una retención mayor de las especies orgánicas asociada a la incorporación de titanio en la estructura AlPO-5. La pérdida total de peso correspondiente a las especies orgánicas es prácticamente constante para todas las muestras. El contenido de MCHA por celda

unidad (c.u.) estimado a partir de los valores recogidos en la Tabla 4.3 es de 0,95 moléculas por celda unidad, aproximadamente.



**Figura 4.11.** Curvas de ATG (arriba) y DTG (abajo) registradas en atmósfera de aire de las muestras Ti(III)APO-5 obtenidas de síntesis preparadas con MCHA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) con diferentes contenidos de Ti. Se muestran también las curvas de ATG y DTG de los materiales Ti(IV)APO-5 y AlPO-5 sin Ti sintetizados con el mismo ADE para comparación.

**Tabla 4.3.** Pérdidas de peso en los tres intervalos de temperatura principales y pérdida de peso total de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos de síntesis preparados con MCHA como ADE y diferentes contenidos de Ti. También se muestran las pérdidas de peso de los materiales Ti(IV)APO-5 y AlPO-5 sin Ti, preparados con el mismo ADE.

Muestra	Pérdida de peso de agua /% (T/°C) <sup>a</sup>		Pérdida de peso de ADE / %	Pérdida de peso total/%
	T < 100°C	100 < T < 200°C	T > 200°C	Total
Ti(III)1d-0,8M-18h		3,59 (80)	10,65	14,22
Ti(III)2d-0,8M-18h		3,15 (76)	10,54	13,70
Ti(III)4d-0,8M-18h		4,59 (83, 128) <sup>b</sup>	10,64	15,55
Ti(III)10d-0,8M-18h		8,29 (99, 127) <sup>b</sup>	10,10	18,39
Ti(III)2d-1,05T-4h		7,20 (91)	10,74	17,94
Ti(III)4d-1,05T-4h		6,94 (105)	11,32	18,26
Ti(III)0,5p-0,8M-4h	2,33 (70)	8,22 (138)	10,09	20,61
Ti(III)1p-0,8M-4h	2,91 (67)	4,26 (127)	11,07	18,23
Ti(III)2p-0,8M-4h	3,23 (70)	4,14 (135)	10,81	18,17
Ti(III)4p-0,8M-4h	5,07 (77)	3,48 (126)	10,27	18,82
Ti(III)4p-0,8M-18h	2,19 (80)	2,25(120)	10,60	15,04
Ti(III)2p-0,8T-4h		13,12 (117)	7,30	20,42
Ti(III)2p-0,8T-4h-40H <sub>2</sub> O		8,59 (97, 117) <sup>b</sup>	9,71	18,30
Ti(IV)4-0,8M-7h	3,96 (71)	Sin pérdida <sup>c</sup>	10,51	16,13
AlPO-0,8M	2,25 (72)	2,79 (133, 187) <sup>b</sup>	10,86	15,86

<sup>a</sup> Entre paréntesis se indica el máximo de la derivada en la curva de TG para cada pérdida considerada.

<sup>b</sup> Se detectaron dos pérdidas de peso solapadas.

<sup>c</sup> Aunque se detecta una pérdida de peso en este rango de temperatura en el ATG, no se detecta en el DTG, a diferencia del resto de muestras.

A diferencia de lo observado con el contenido de orgánico, en la región de las pérdidas de agua se observan diferencias cuantitativas importantes entre las curvas de ATG de las distintas muestras. La cantidad de agua desorbida en el segundo rango de temperatura claramente se incrementa a medida que el contenido de titanio en el material disminuye. La desorción de agua entre 100 y 200 °C en la muestra Ti(III)0,5p-0,8M-4h es tan alta (8,2 % p/p) que la pérdida de peso total alcanza el 21 %, siendo considerablemente mayor que la pérdida de peso comúnmente observada en materiales cristalinos con fase AFI. La curva de ATG del AlPO-5 sintetizado con el mismo ADE, muestra una pérdida de peso más pequeña a la misma temperatura y la pérdida total es del 16 % p/p. Además, resulta interesante que el material Ti(IV)APO-5 preparado con Ti(IV) y empleando también MCHA como agente director presenta

una pérdida de peso en dicho rango de temperatura de sólo 1,65 % p/p. Por tanto, una pérdida tan pronunciada puede entenderse como un indicio de la presencia de centros metálicos de Ti(III) en la estructura de los materiales obtenidos de síntesis. En cuanto a su origen, podría deberse a la desorción de moléculas de agua presentes en el interior de los cristales, a la desorción de agua resultante de la recombinación a alta temperatura de grupos hidroxilo presentes en la muestra como defectos, o a una combinación de ambas posibilidades. Los análisis de TG discutidos corresponden a las muestras expuestas al aire, donde ya no hay Ti(III) por haberse oxidado a Ti(IV). Sin embargo, este proceso de oxidación debe llevar asociada la creación de defectos en la estructura, para que la carga total esté compensada. Los grupos hidroxilo podrían resultar de la oxidación de Ti(III) a Ti(IV) y permanecerían unidos a los centros de titanio. Los enlaces P–O de los átomos de fósforo unidos a átomos de Ti(III) podrían también verse afectados en el proceso de oxidación, conduciendo probablemente a un grupo hidroxilo unido al átomo de titanio oxidado y generando un defecto P–OH. Es importante destacar que el efecto observado en la cantidad de agua desorbida, bien como agua ya existente o procedente de los defectos de la estructura, excede bastante el resultado que podría esperarse si los centros de titanio, y en su caso los átomos de fósforo unidos a los de titanio, fueran los únicos directamente afectados durante el proceso de oxidación. Por consiguiente, de los datos registrados en la Tabla 4.3, la pérdida de peso centrada en 130 °C para la muestra con menor contenido de titanio (0,06 Ti/c.u.) correspondería a un total de unas 7 moléculas por celda unidad, dos órdenes de magnitud mayor que el titanio presente en la muestra. Por tanto, el agua y/o los defectos desorbidos a esa temperatura estarán presentes en los cristales más allá de la primera esfera de coordinación de átomos T de los centros de titanio, es decir, más allá de los átomos de fósforo. Probablemente, los átomos de aluminio unidos a estos átomos de fósforo, es decir, localizados en la segunda esfera de coordinación de los centros de titanio, podrían expandir su coordinación para acomodar moléculas de agua. Como se explicará más adelante, dicha expansión en la coordinación de los átomos de aluminio se refleja en los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y, además, se observa una alteración en la señal de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

Por otra parte, si se comparan las pérdidas de peso del material orgánico obtenidas por ATG y el contenido de ADE determinado mediante análisis elemental de CHN, que se detalla en la Tabla 4.4, se observa que, por lo general, el contenido obtenido en estos últimos es inferior al calculado a partir de las curvas de ATG. Esta variación, probablemente, sea un efecto de las limitaciones experimentales que

presentan los análisis de CHN. La presencia de cristales de gran tamaño puede afectar a las medidas realizadas, así como el grado de hidratación del material en el momento del análisis, ya que las muestras no son sometidas a ningún pretratamiento. Además, podría ser que en el contenido de orgánico determinado por ATG se estén incluyendo pequeñas pérdidas debidas a procesos de deshidroxilación de la estructura. No obstante, la relación C/N calculada a partir de los resultados, confirma la integridad de las moléculas orgánicas directoras de estructura. Si se tiene en cuenta que debido al método de determinación de N empleado, la cuantificación de este elemento está ligeramente sobreestimada, las relaciones C/N obtenidas son muy similares a las relaciones reales de los ADE utilizados, 13 para MCHA y 8 en el caso de TEOH.

**Tabla 4.4.** Resultados de análisis químico elemental de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos de síntesis, relación C/N y contenido de ADE calculados. Se incluyen también los resultados de los materiales Ti(IV)APO-5 y AlPO-5 sin Ti preparados con MCHA como ADE.

Muestra	C / %p/p	H / %p/p	N / %p/p	C/N	Contenido de ADE / %
Ti(III)1d-0,8M-18h	7,18	1,69	0,69	12,1	9,0
Ti(III)2d-0,8M-18h	7,58	1,66	0,71	12,5	9,5
Ti(III)4d-0,8M-18h	5,47	2,32	0,54	11,8	6,8
Ti(III)10d-0,8M-18h	6,37	2,22	0,64	11,6	8,0
Ti(III)2d-1,05T-4h	6,58	2,37	0,95	8,08	10,1
Ti(III)4d-1,05T-4h	6,98	2,39	1,04	7,83	10,7
Ti(III)0,5p-0,8M-4h	11,21	2,44	1,01	12,9	14,0
Ti(III)1p-0,8M-4h	9,01	2,21	0,82	12,8	11,3
Ti(III)2p-0,8M-4h	8,85	2,33	0,82	12,6	11,1
Ti(III)4p-0,8M-4h	5,36	2,28	0,51	12,3	6,7
Ti(III)4p-0,8M-18h	7,78	1,93	0,74	12,3	9,7
Ti(III)2p-0,8T-4h	4,26	2,53	0,64	7,82	6,5
Ti(III)2p-0,8T-4h-40H <sub>2</sub> O	5,67	2,31	0,94	7,87	8,7
Ti(IV)4-0,8M-7h	9,14	2,17	0,86	12,4	11,4
AlPO-0,8M	9,44	1,79	0,86	12,9	11,8

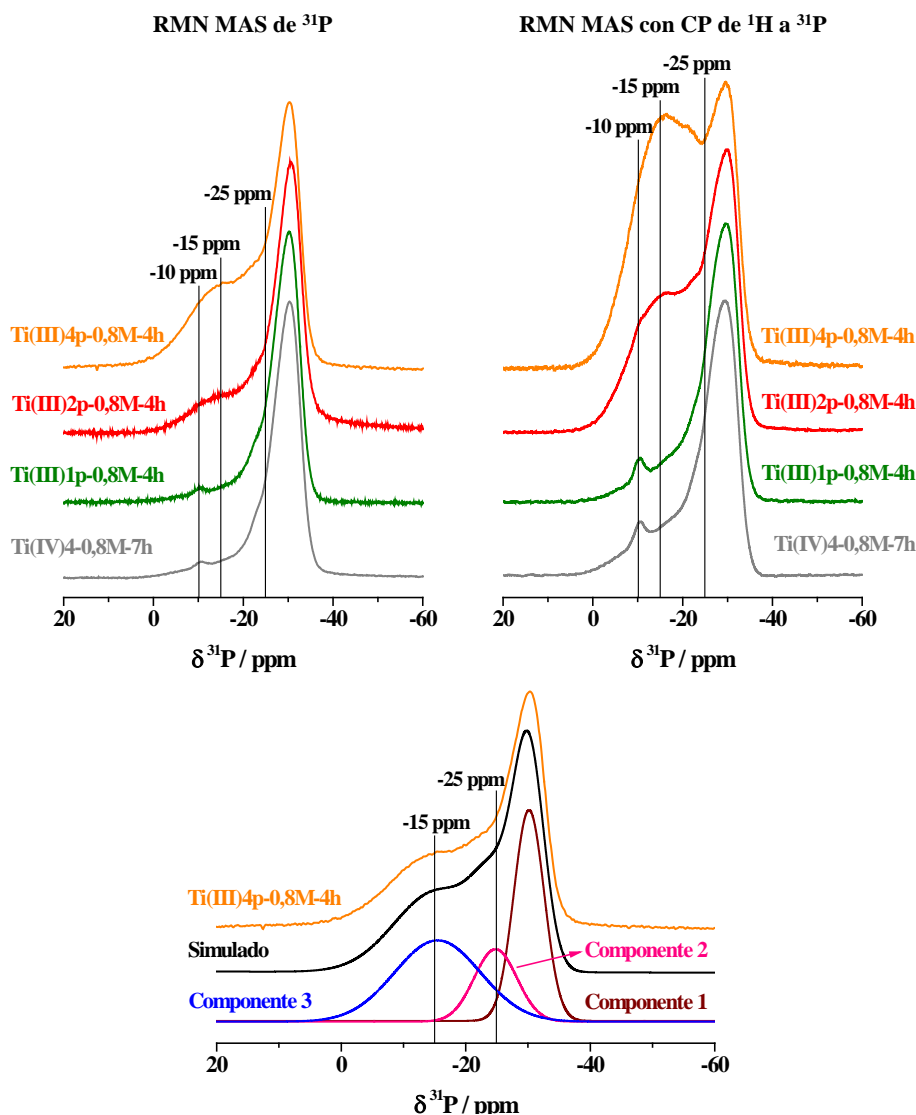
### **Espectroscopía de RMN MAS de $^{31}\text{P}$ y $^{27}\text{Al}$**

Los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  de las muestras obtenidas de síntesis, expuestas al aire tras el tratamiento hidrotérmico, con diferentes contenidos de titanio y preparadas con la fuente de  $\text{TiCl}_3$  en polvo, se

presentan en la Figura 4.12. Todos los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (Figura 4.12, izquierda) están dominados por una señal intensa a -30 ppm, característica de los átomos de fósforo en coordinación tetraédrica P(4Al), con cuatro Al como vecinos tetraédricos, y presentes en los materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  con estructura AFI [22], que ya ha sido previamente reportada en materiales TAPO-5 sintetizados con incorporación de Ti(IV) [2, 23]. Sin embargo, los espectros de los materiales Ti(III)APO-5, adicionalmente, muestran varias señales a campo más bajo y cuyas intensidades relativas varían de acuerdo a la naturaleza de la muestra. En torno a -15 ppm se detecta una componente ancha cuya intensidad se incrementa con el contenido de titanio en las muestras, de acuerdo con las contribuciones obtenidas por deconvolución de cada uno de los espectros (Figura 4.12 abajo y Tabla 4.5). Esta banda es de baja intensidad en el espectro de los materiales Ti(IV)APO-5, como es el caso de la muestra Ti(IV)4-0,8M-7h en la Figura 4.12 (izquierda). En este caso, así como en la muestra Ti(III)APO-5 de menor contenido de titanio (Ti(III)1p-0,8M-4h) se detecta una señal de baja intensidad a -10 ppm que también se observa en un AlPO-5 sin titanio preparado con MCHA como ADE bajo condiciones similares [11]. Una tercera componente en esta región aparece en el rango de -25 a -27 ppm como un hombro de la señal principal P(4Al), que se puede observar en todas las muestras con independencia del estado de oxidación de la fuente de titanio. En cualquier caso, el incremento de la intensidad de la banda ancha a -15 ppm con el contenido de titanio sugiere que está asociada a la incorporación de titanio en los cristales, particularmente cuando este heteroátomo se incorpora como Ti(III).

De acuerdo con esto, la incorporación de diferentes heteroátomos en la segunda esfera de coordinación de los átomos de fósforo en materiales microporosos basados en redes de tipo  $\text{AlPO}_4$ , es decir, en los sitios ocupados por aluminio, conlleva la aparición, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , de señales adicionales a la atribuida al entorno P(4Al) [24]. Independientemente de la naturaleza del heteroátomo, Zn [25], Mg [26-28], Sn (II) [11] e incluso Co con carácter paramagnético [29], entre otros, estas señales se encuentran siempre a campo más bajo que la señal P(4Al). En materiales con alto contenido de heteroátomos, se pueden detectar diferentes señales casi equidistantes que se atribuyen a entornos P(4- $n$ Al,  $n$ Me) [25-27, 29], donde Me corresponde al ion metálico y  $n$  es el número entero de Me (entre 0 y 4) vecinos a los átomos de fósforo tetraédricos. En ocasiones, incluso es posible determinar la relación P/Me en la estructura, complementando la composición dada por técnicas de análisis químico, que dan la relación global en toda la muestra [26-28]. En contraste, la

incorporación de iones pentavalentes, como V(V) [28, 30], o tetravalentes como Si(IV) [31] o Ti(IV) [2] prácticamente no afecta a las señales detectadas en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  con respecto al espectro de un  $\text{AlPO}_4$  no dopado.



**Figura 4.12.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de las muestras Ti(III)APO-5 de síntesis, preparadas con MCHA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) con diferentes contenidos de Ti. Se muestra también el espectro del material Ti(IV)APO-5 preparado con el mismo ADE. Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  experimental y simulado y componentes de la simulación de la muestra Ti(III)4p-0,8M-4h (abajo). La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.



**Tabla 4.5.** Contribución de cada una de las componentes obtenidas por deconvolución de los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  mostrados en la Figura 4.12.

Muestra	Ti <sup>a</sup>	Contribución de las componentes / %			
		-30 ppm	-25 a -27 ppm	-15 ppm	-10 ppm
Ti(IV)4-0,8M-7h	0,023	52,7	36,3	10,8	0,2
Ti(III)1p-0,8M-4h	0,005	50,1	35,9	13,8	0,2
Ti(III)2p-0,8M-4h	0,017	53,4	22,5	24,1	-
Ti(III)4p-0,8M-4h	0,034	38,9	18,8	42,3	-

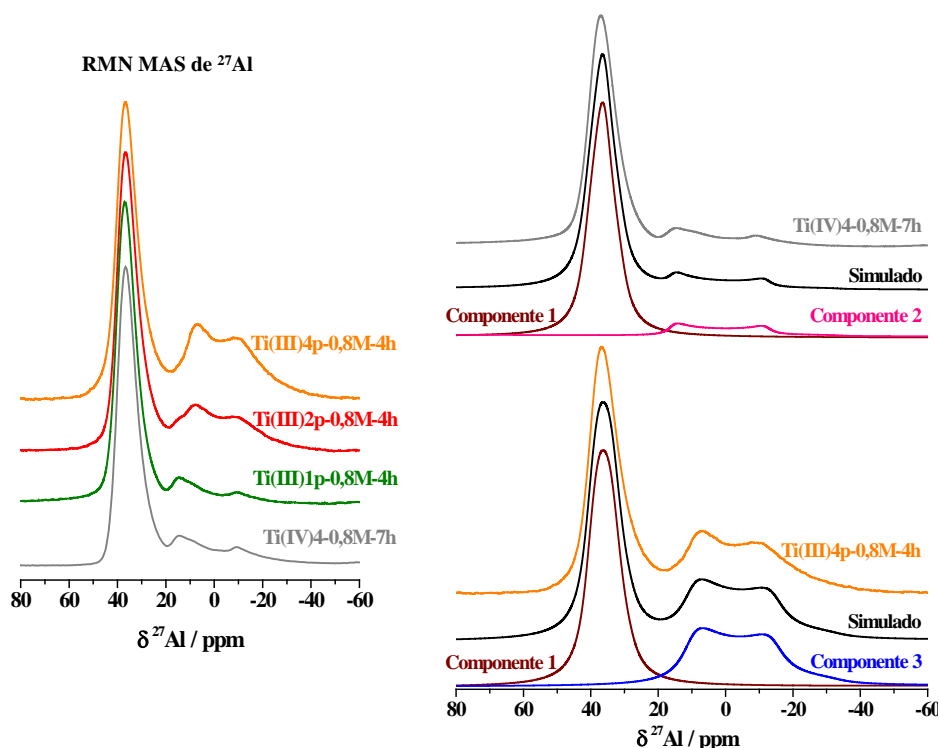
<sup>a</sup> Contenido de Ti determinado por ICP, expresado de manera que  $\text{Ti}+\text{Al}+\text{P}=1$ , correspondiendo a la fórmula general  $\text{TO}_2$ .

Como consecuencia de la alta sensibilidad que presentan los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  a la incorporación de iones metálicos que ocupan posiciones de Al en un  $\text{AlPO}_4$  teórico, a diferencia de la incorporación de iones pentavalentes o tetravalentes, las señales a -15 ppm en los espectros de RMN representados en la Figura 4.12 (izquierda) se pueden considerar una evidencia de la incorporación de iones de titanio como vecinos de los átomos de fósforo. Sin embargo, la intensidad relativa de esta banda comparada con la asignada al entorno P(4Al) es muy alta (Figura 4.12 abajo y Tabla 4.5), incluso aunque se asuma el caso ideal en el que cada ion de titanio está aislado y ocupando sitios de aluminio en un entorno Ti(4P). De esa manera, un número máximo de átomos de fósforo equivalente a cuatro veces el número de átomos de titanio incorporados se verían afectados, pero es insuficiente para explicar la ligeramente mayor intensidad de la banda a -15 ppm que la detectada a -30 ppm (Tabla 4.5) en el espectro de la muestra Ti(III)4p-0,8M-4h. Como se detalló en el capítulo 3 de esta tesis, los espectros se registraron con un tiempo entre adquisiciones de 100 s y un pulso de  $\pi/4$  rad, condiciones que garantizan la obtención de espectros cuantitativos a menos que alguna señal tenga un tiempo de relajación extremadamente lento. Para descartar esta posibilidad, el espectro de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  de la muestra Ti(III)4p-0,8M-4h se registró en las mismas condiciones pero incrementando el tiempo entre adquisiciones hasta 200 s. El espectro así obtenido (no mostrado en la Figura 4.12) fue prácticamente idéntico al registrado con un tiempo entre pulsos de 100 s, sobre todo en lo que a intensidades relativas se refiere. Por consiguiente, este experimento confirma que los espectros de la Figura 4.12 pueden considerarse cuantitativos y que la señal a -15 ppm no puede atribuirse simplemente a entornos P(4- $n$ Al,  $n$ Ti), sino que la incorporación de titanio en sitios de aluminio en los materiales Ti(III)APO-5 tiene un efecto más complejo que la influencia de cada titanio

únicamente sobre los cuatro átomos de fósforo vecinos. Esto es razonable si se tiene en cuenta que el titanio se incorpora como Ti(III) rodeado por cuatro átomos de fósforo en la segunda esfera de coordinación, pero su consiguiente oxidación a Ti(IV) por exposición a la atmósfera ambiente conlleva la generación de una carga positiva en el entorno Ti(IV)(OP(V))<sub>4</sub>. Por tanto, la manera en que se compense esta carga positiva afectará al entorno de fósforo y, consecuentemente, a su espectro de RMN. En este sentido, las particularidades observadas en las curvas de ATG descritas anteriormente, donde se detectaba la desorción de agua fuertemente retenida, sugieren que una región de la estructura AlPO<sub>4</sub> de mayores dimensiones que la correspondiente a los vecinos inmediatos al centro de titanio está viéndose afectada.

Debido a esta aparente implicación del agua y/o de los grupos hidroxilo en la señal a campo más bajo en el espectro de RMN MAS de <sup>31</sup>P de los materiales Ti(III)APO-5, los espectros de RMN con polarización cruzada (CP) de <sup>1</sup>H a <sup>31</sup>P son importantes para determinar la existencia de protones cercanos a los átomos de fósforo. Todos los espectros de RMN MAS con CP de <sup>1</sup>H a <sup>31</sup>P mostrados en la Figura 4.12 (derecha) están formados básicamente por las mismas señales que las descritas en los espectros sin polarización cruzada. Sin embargo, se detecta una notable diferencia en sus intensidades relativas, ya que la intensidad de la señal a -15 ppm se incrementa considerablemente con respecto a la señal atribuida al entorno P(4Al). Por tanto, este resultado indica que dicha señal está generada por átomos de fósforo que poseen un núcleo de <sup>1</sup>H muy cercano y de baja movilidad, lo que apoya la generación de grupos P-OH en el proceso de oxidación del entorno Ti(III)(OP)<sub>4</sub>.

En la Figura 4.13 se muestran los espectros de RMN MAS de <sup>27</sup>Al de las muestras Ti(III)APO-5 cuyos espectros de RMN MAS de <sup>31</sup>P se representaron en la Figura 4.12. Como era de esperar para muestras basadas en redes de AlPO-5, los espectros de RMN MAS de <sup>27</sup>Al están dominados por una señal en torno a 36-37 ppm, típica de aluminio tetraédrico rodeado de cuatro grupos O-P [26]. Sin embargo, todos los espectros presentan otras dos señales a campo más alto no observadas hasta el momento en otros materiales AlPO<sub>4</sub> obtenidos de síntesis, a excepción de aquellos que contienen átomos de Al octaédricos, como VPI-5 [32].



**Figura 4.13.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  (izquierda) de las muestras  $\text{Ti(III)APO-5}$  obtenidas de síntesis, preparadas con MCHA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de  $\text{Ti(III)}$  con diferentes contenidos de Ti. Se muestra también el espectro del material  $\text{Ti(IV)APO-5}$  preparado con el mismo ADE. Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  experimental y simulado y componentes de la simulación de las muestras  $\text{Ti(III)4p-0,8M-4h}$  (derecha arriba) y  $\text{Ti(IV)4-0,8M-7h}$  (derecha abajo). La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas.

**Tabla 4.6.** Contribución y parámetros de cada una de las componentes obtenidos por deconvolución de los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  mostrados en la Figura 4.13.

Muestra	$\text{Ti}^a$	Componente 1			Componente 2			Componente 3		
		$\delta_{\text{iso}}$	$\text{QCC}^b / \text{MHz}$	%	$\delta_{\text{iso}}$	$\text{QCC}^b / \text{MHz}$	%	$\delta_{\text{iso}}$	$\text{QCC}^b / \text{MHz}$	%
$\text{Ti(IV)4-0,8M-7h}$	0,023	41	2,9	88,9	24	6,5	11,1	-	-	-
$\text{Ti(III)1p-0,8M-4h}$	0,005	41	2,9	78,3	24	6,5	16,4	17	6,2	5,3
$\text{Ti(III)2p-0,8M-4h}$	0,017	41	2,9	73,9	24	6,6	23,6	17	6,2	9,5
$\text{Ti(III)4p-0,8M-4h}$	0,034	39	2,6	59,5	-	-	-	17	6,0	40,5

<sup>a</sup> Contenido de Ti determinado por ICP, expresado de manera que  $\text{Ti}+\text{Al}+\text{P}=1$ , correspondiendo a la fórmula general  $\text{TO}_2$ .

<sup>b</sup> Constante de acoplamiento cuadrupolar.

De acuerdo con las simulaciones (Figura 4.13 derecha y Tabla 4.6) los dos picos coinciden bastante bien con una única señal de  $^{27}\text{Al}$  con la forma típica de un núcleo cuadrupolar en un entorno bastante anisotrópico. El desplazamiento químico isotrópico  $\delta_{\text{iso}}$  de esta señal, que no se debe confundir con el desplazamiento químico  $\delta$  al que aparecen las diferentes señales en el espectro [33], es de 24 ppm en las muestras Ti(III)1p-0,8M-4h y Ti(IV)4-0,8M-7h y tiene una constante de acoplamiento cuadrupolar (QCC) de 6,5 MHz. La similitud entre estos dos espectros sugiere que la incorporación de Ti(III) o de Ti(IV) en AlPO-5 tiene un efecto similar, pero hay que destacar que la muestra Ti(IV)4-0,8M-7h es cinco veces más rica en titanio (Tabla 4.6) que la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h. Por tanto, el efecto observado en el espectro de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  con la incorporación de Ti(III) y de Ti(IV) es muy diferente en términos cuantitativos. Cuando el contenido de titanio se incrementa en los materiales Ti(III)APO-5, la intensidad de esta señal también aumenta, a la vez que el valor de  $\delta_{\text{iso}}$  se desplaza a campo más alto hasta 17 ppm y la constante de acoplamiento cuadrupolar disminuye a 6 MHz. La evolución de estos parámetros cuadrupolares se pone de manifiesto, especialmente, en el espectro de la muestra Ti(III)2p-0,8M-4h, que tiene un contenido de titanio intermedio y presenta ambas señales con valores altos de constante de acoplamiento cuadrupolar. Aunque en menor medida, también puede observarse en la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h. Estas señales se atribuyen a átomos de aluminio de la estructura con coordinación mayor de 4, debido a la coordinación adicional de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y/o grupos hidroxilo. La evolución de los parámetros de RMN cuadrupolares sugiere que la señal observada a campo alto en el espectro de RMN de las muestras Ti(IV)4-0,8M-7h puede deberse a átomos de aluminio de la red pentacoordinados, mientras que en el espectro de la muestra Ti(III)4p-0,8M-4h se debe probablemente a aluminio octaédrico que forma parte de la red  $\text{AlPO}_4$ . La cuantificación de las señales de  $^{27}\text{Al}$  considerando su carácter cuadrupolar [34] indica que el 11 % del aluminio tiene una coordinación superior a 4 en la muestra Ti(IV)4-0,8M-7h, pero esta cantidad se incrementa hasta el 40 % en la muestra Ti(III)4p-0,8M-4h, teniendo ambas un contenido de titanio similar (Tabla 4.6). De acuerdo con la asignación realizada, el incremento en la intensidad relativa de los átomos de aluminio con coordinación mayor de 4 con el aumento del contenido de titanio en los materiales Ti(III)APO-5 estará relacionado con el mayor grado de hidratación y/o de hidroxilación de los aluminios de la estructura.

En conclusión, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  indican que la incorporación de Ti(III) en la estructura AlPO-5 y su consiguiente oxidación alteran

considerablemente el entorno de los átomos de aluminio y fósforo localizados incluso relativamente lejos de los centros de titanio. Los resultados sugieren que tienen lugar procesos de hidratación e hidroxilación, que normalmente no son tan importantes en otros materiales basados en redes  $\text{AlPO}_4$ . En este sentido, conviene recordar que el análisis de las curvas de ATG permite la cuantificación de la cantidad de agua que se encuentra fuertemente retenida (segunda pérdida de peso a temperatura inferior a  $200^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, el ATG poco puede aportar sobre su origen, ya que no distinguiría entre la desorción de moléculas de agua ya presentes en el material o formadas por condensación de grupos hidroxilo. Aunque las espectroscopías de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  tampoco resultan concluyentes, el incremento en la intensidad de la señal a campo más bajo en el espectro de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  cuando éste se registra con polarización cruzada indica que hay protones con baja movilidad próximos a los átomos de fósforo, lo que sugiere la presencia de grupos  $\text{P-OH}$ , ya que los grupos  $\text{P-OH}_2$  son improbables y la proximidad de fósforos y moléculas de agua no enlazados no debería ser responsable de tal incremento en la señal al aplicar secuencias con polarización cruzada. Aun así, esto no significa que la señal en torno a  $-15$  ppm se deba completamente a la presencia de grupos  $\text{P-OH}$  puesto que, como se describió anteriormente, cuantitativamente es difícil de explicar pero permite confirmar que este tipo de grupos están presentes. Algunos grupos  $\text{P-OH}$  se pueden formar como consecuencia de la oxidación de los átomos vecinos de  $\text{Ti(III)}$  a  $\text{Ti(IV)}$ , proceso que muy probablemente genera defectos en la red. La necesidad de compensar las cargas positivas creadas, conduce a proponer la presencia de grupos hidroxilo unidos a los átomos de titanio como los aniones compensadores de carga, dando lugar a especies  $\text{Ti-OH}$ . El papel propuesto para los grupos hidroxilo como compensadores de la carga generada por la oxidación de  $\text{Ti(III)}$  está relacionado con la oxidación descrita en el material  $\text{TiGaPO-1}$  [14], un fosfato que contiene  $\text{Ti(III)}$  y  $\text{Ti(IV)}$  y donde la especie  $\text{Ti(III)(OP)}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  se transforma en  $\text{Ti(IV)(OP)}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$ .

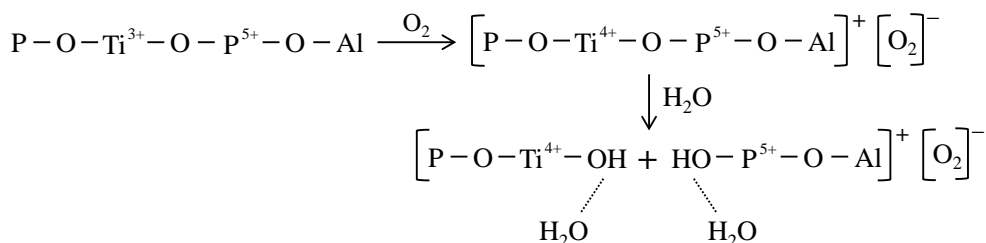
Como se ha mencionado anteriormente, la intensidad de la señal a  $-15$  ppm en el espectro de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  no se puede explicar únicamente por la presencia de grupos hidroxilo unidos a los átomos de titanio y fósforo de la estructura, generados durante la oxidación de  $\text{Ti(III)}$  con la exposición del material a la atmósfera ambiente. Sin embargo, los grupos  $\text{P-OH}$  y  $\text{Ti-OH}$ , que son bastante polares, podrían comportarse como puntos de la red muy hidrofílicos capaces de propagar dicha hidrofiliidad a través de sucesivas esferas de hidratación. De este modo, un punto concreto de la estructura puede afectar a regiones relativamente grandes de la red. A

diferencia de los grupos P–OH de la superficie que a menudo se encuentran en otros materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$ , los grupos P–OH y Ti–OH formados en los materiales Ti(III)APO-5 se localizan como defectos en el interior de la estructura y pueden afectar a las moléculas de agua en el interior de los poros. Este modelo también explicaría la alta tendencia de una gran parte del aluminio a ampliar su número de coordinación por encima de 4, especialmente considerando que los átomos de aluminio en AlPO-5 por naturaleza tienen esa tendencia cuando se encuentran en un medio higroscópico [32]. En cuanto a la señal a -15 ppm detectada en los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$ , ésta también podría explicarse por la proximidad de los átomos de fósforo a los de aluminio penta- y hexacoordinados [32, 35], además de la muy probable presencia de grupos P–OH, como se ha venido comentando.

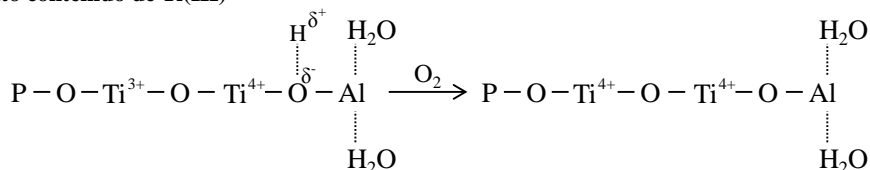
No obstante, esta interpretación de los espectros de RMN, en un principio, puede resultar contraria a la de los análisis de TG, ya que el grado de hidratación/hidroxilación detectado a través de los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  e, indirectamente, en los de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  resulta prácticamente insignificante en las muestras de menor contenido de titanio que, sin embargo, presentan la mayor cantidad de agua fuertemente retenida en el ATG (Figura 4.11 y Tabla 4.3). La explicación de estos resultados podría hacerse en base a un mecanismo de incorporación de Ti(III) diferente en función de su contenido. A bajos contenidos la probabilidad de que se formen unidades Ti–O–Ti en la estructura es escasa y, por lo tanto, se puede esperar una alta proporción del entorno  $\text{Ti(OP)}_4$ , ya que los iones de titanio se incorporan en principio como Ti(III). Su posterior oxidación a Ti(IV) y la generación asociada de una carga positiva atraerá fuertemente aniones, representados en la Figura 4.14 como la especie  $[\text{O}_2]^-$  aunque esto no quiere decir que sea esta especie la que se forma, puesto que su naturaleza es difícil de conocer, sino que únicamente representa una carga formal negativa. Es probable que en presencia de agua esta situación inestable conduzca a la hidrólisis del enlace Ti–O–P, dando lugar a grupos hidroxilo de acuerdo con la interpretación explicada anteriormente, con tendencia a rodearse de sucesivas esferas de coordinación de moléculas de agua, como se esquematiza en la Figura 4.14. Por tanto, la baja concentración del heteroátomo y los entornos esperados de tipo Ti–O–P–O–Al, o Ti–OH $\cdots$ HO–P–O–Al si la oxidación de Ti(III) conlleva la hidrólisis del enlace Ti–O–P, es decir, con una considerable distancia entre los átomos de titanio y aluminio, hacen que la proporción de átomos de aluminio hidratados o hidroxilados sea la misma que en un AlPO-5 sin incorporación de ningún heteroátomo [11] o en la muestra Ti(IV)4-0,8M-7h, cuyo espectro de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  se muestra en la

Figura 4.13. Por otro lado, al aumentar el contenido de Ti(III), además de encontrar los entornos que se acaban de describir, la probabilidad de formarse unidades Ti–O–Ti se incrementa. Por consiguiente, pueden encontrarse enlaces Ti–O–Al, o Ti–OH–Al debido a la necesidad de compensar una carga negativa, y los átomos de aluminio se verán directamente más afectados por cualquier proceso de hidratación consecuente de la presencia de titanio (Figura 4.14). Sin embargo, el diferente entorno de Ti(III), que en este caso sería del tipo P–O–Ti(III)–O–Ti(IV)–OH–Al, justifica un diferente mecanismo de oxidación de Ti(III), ya que no es necesaria la presencia de un anión compensador de la carga positiva, y se correlaciona con las diferencias detectadas en la región 25–200 °C de la curva de ATG en función del contenido de titanio.

#### Bajo contenido de Ti(III)



#### Alto contenido de Ti(III)



**Figura 4.14.** Representación esquemática de los mecanismos propuestos para la incorporación de Ti(III) en la red AlPO<sub>4</sub> en función de su contenido en el gel de síntesis.

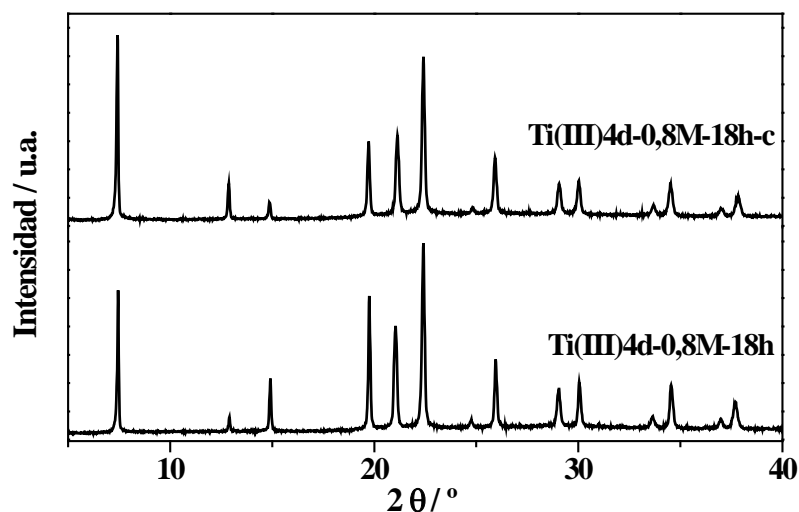
### 4.3.2. Materiales calcinados

Para poder evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados, es necesario eliminar la materia orgánica que queda ocluida en el interior de la estructura. Para ello, las muestras son calcinadas a 550 °C siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.3 del capítulo anterior. Las muestras calcinadas

se identifican por la adición de una “c” al final de la nomenclatura de cada una de ellas.

### **Difracción de rayos X**

Tras el proceso de calcinación se comprueba por difracción de rayos X (Figura 4.15) que la estructura AlPO-5 se mantiene intacta, aunque se observan ciertos cambios en la intensidad relativa de los picos de difracción.



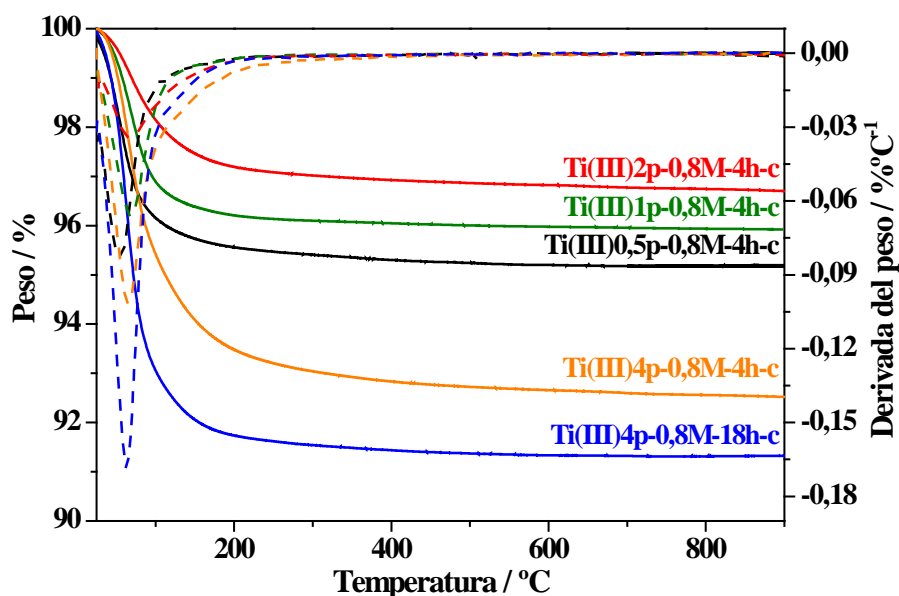
**Figura 4.15.** Difractogramas de rayos X del material Ti(III)APO-5, preparado con MCHA y  $\text{TiCl}_3$  en disolución acuosa de HCl, con un 4 % de Ti sustituyendo teóricamente átomos de Al, obtenido de síntesis y tras el proceso de calcinación.

### **Análisis termogravimétrico**

Para comprobar que la calcinación se ha llevado a cabo de manera efectiva y que todo el material orgánico ha sido eliminado del interior de los canales se realizan análisis termogravimétricos. En la Figura 4.16 se representan los termogramas correspondientes a las muestras Ti(III)APO-5 calcinadas, que se obtuvieron empleando MCHA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) con diferentes contenidos de titanio. Se comprueba que con la calcinación, efectivamente, se ha eliminado toda la materia orgánica de los materiales. Únicamente se observa una pérdida por debajo de 100 °C, correspondiente a la eliminación del agua adsorbida en



el interior de los canales de la estructura AlPO-5, y cuya magnitud depende del grado de hidratación de cada una de las muestras.

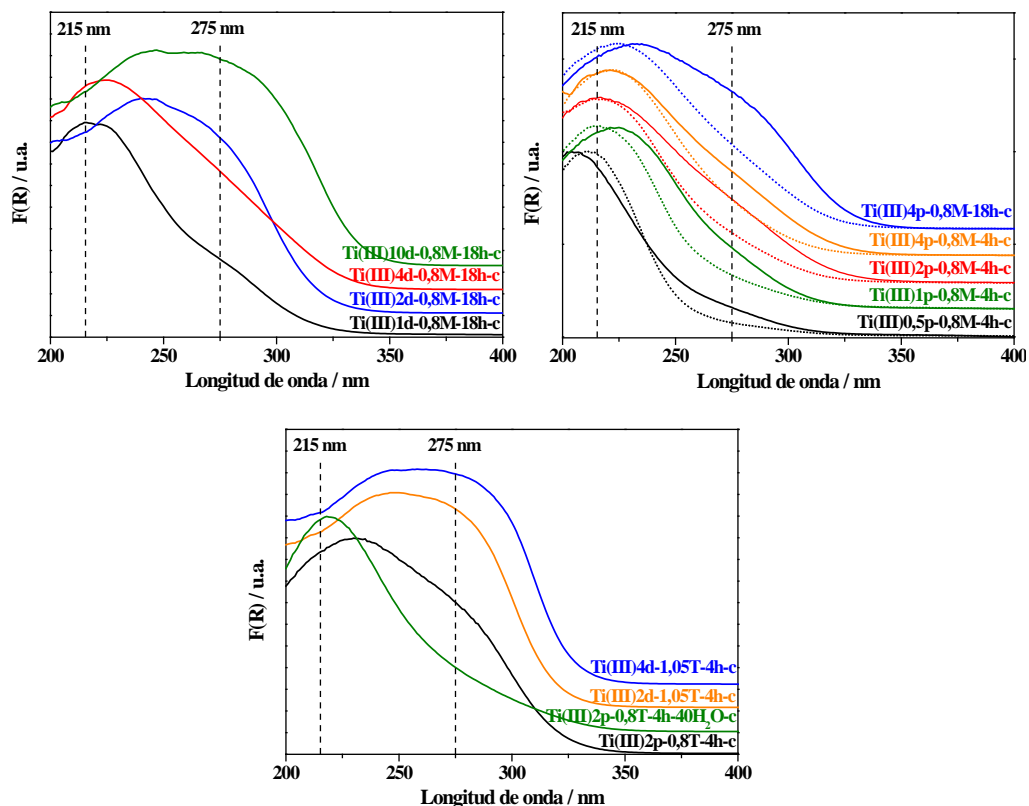


**Figura 4.16.** Curvas de ATG (línea sólida) y DTG (línea discontinua) de las muestras Ti(III)APO-5 sintetizadas con MCHA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) tras el proceso de calcinación.

### *Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa*

Al igual que con las muestras obtenidas de síntesis, tras el proceso de calcinación también se registran los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de los materiales. En la Figura 4.17 se representa la región visible de los espectros obtenidos con las distintas muestras preparadas empleando las dos fuentes de Ti(III),  $\text{TiCl}_3$  en polvo y en disolución acuosa de HCl, así como con MCHA y TEAOH como ADE. De acuerdo con los resultados ya observados en los espectros de las muestras obtenidas de síntesis, la fuente de titanio o el ADE empleados, por lo general, provocan un efecto apreciable en los espectros de las muestras calcinadas, presentando bandas más anchas y más desplazadas hacia el rojo aquellas muestras que se prepararon en presencia de  $\text{TiCl}_3$  en disolución acuosa de HCl y/o de TEAOH como ADE. En general, la banda principal que se observaba en los espectros de las muestras obtenidas de síntesis se desplaza hacia longitudes de onda mayores tras el proceso de

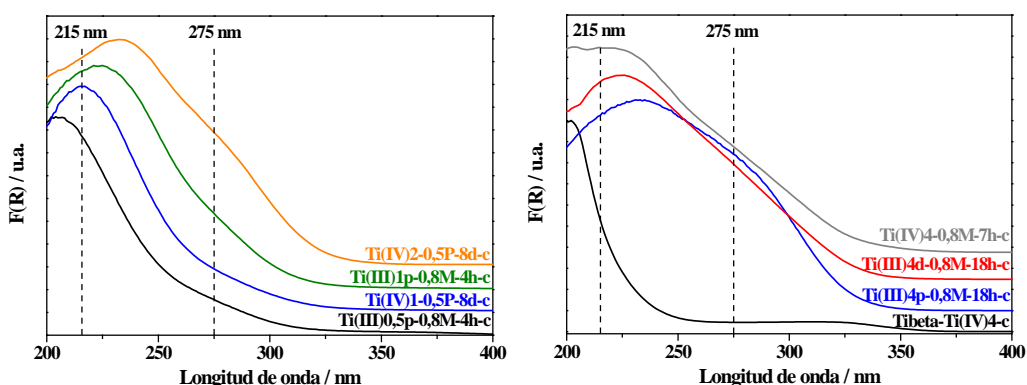
calcinación, y la segunda contribución observada en el rango 270-280 nm se intensifica, dando como resultado bandas más anchas, como se aprecia en la Figura 4.17 derecha, donde se representan los espectros de las muestras preparadas con  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) y MCHA como ADE antes (líneas punteadas) y después (líneas sólidas) de la calcinación (líneas sólidas).



**Figura 4.17.** Región UV de los espectros de UV-visible de los materiales Ti(III)APO-5 calcinados. Izquierda: síntesis con MCHA y  $\text{TiCl}_3$  en disolución como fuente de Ti(III). Derecha: síntesis con MCHA y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III), se representan también los espectros de las muestras obtenidas de síntesis (líneas punteadas) para comparación. Centro abajo: síntesis con TEOH y ambas fuentes de  $\text{TiCl}_3$ . La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

Adicionalmente y siguiendo también la tendencia descrita a partir de los espectros de los materiales Ti(III)APO-5 y Ti(IV)APO-5 obtenidos de síntesis, con contenidos de titanio similares en los sólidos resultantes (Tabla 4.2), la distribución de

titanio en la red microporosa continúa siendo más homogénea tras el proceso de calcinación en las muestras preparadas con adición de una fuente de Ti(III) al gel de síntesis (Figura 4.18). Sin embargo, al comparar los materiales TAPO-5 de mayor contenido de titanio (Tabla 4.2) con la zeolita Ti-beta la diferencia en la banda observada en la región UV es muy notable. Esta zeolita fue sintetizada como material de referencia según el procedimiento descrito en bibliografía [36] y en el apartado 3.2.5 de esta tesis, obteniéndose con una composición en el sólido de  $\text{Ti}_{0,017}\text{Si}_{0,983}\text{O}_2$ . El espectro de la zeolita, mostrado en la Figura 4.18 presenta una banda considerablemente estrecha cuyo máximo está centrado en torno a 201 nm y presenta también una segunda contribución, que se extiende hasta los 350 nm, pero es de muy baja intensidad.

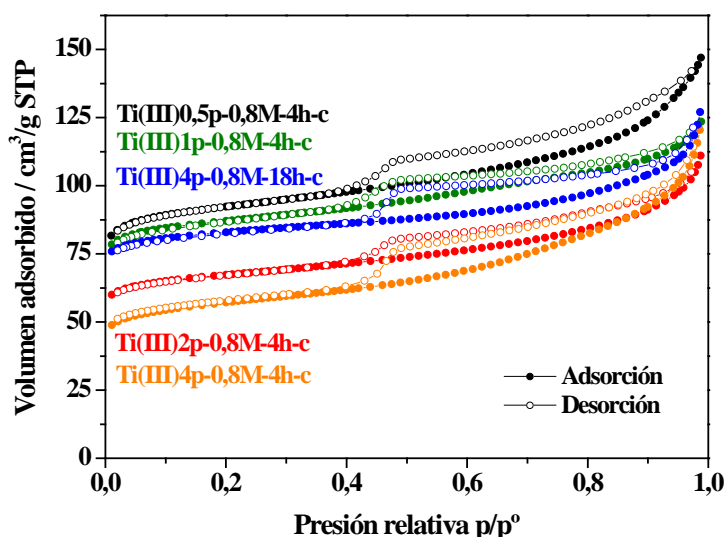


**Figura 4.18.** Comparación de la región UV de los espectros de UV-visible de los materiales Ti(III)APO-5, Ti(IV)APO-5 y la zeolita Ti-beta calcinados. Izquierda: materiales Ti(III)APO-5 de bajo contenido de Ti sintetizados con MCHA y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) y materiales Ti(IV)APO-5 [8] con contenidos de titanio similares. Derecha: materiales Ti(III)APO-5 de alto contenido de Ti sintetizados con MCHA y ambas fuentes de Ti(III) con el correspondiente material Ti(IV)APO-5 y con la zeolita Ti-beta [36]. La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

### Adsorción-desorción de nitrógeno

Los materiales calcinados también fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  para determinar sus propiedades texturales. En la Figura 4.19 se representan las isotermas de los materiales Ti(III)APO-5 calcinados que

se prepararon con  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) y MCHA como ADE, con distinto contenido de Ti(III). Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las ramas de adsorción de las correspondientes isothermas, se recogen en la Tabla 4.7.



**Figura 4.19.** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales Ti(III)APO-5 calcinados sintetizados con  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) y MCHA como ADE, con distinto contenido de Ti(III).

Los materiales Ti(III)APO-5 y Ti(IV)APO-5 tienen valores de área superficial en el intervalo  $207\text{-}340\text{ m}^2/\text{g}$ , a diferencia de la zeolita Ti-beta cuya área específica alcanza los  $529\text{ m}^2/\text{g}$ , debido a la mayor porosidad intracristalina que ofrece el sistema de canales tridireccionales que posee dicha zeolita. Este efecto también se ve reflejado en su volumen de poro debido, principalmente, al mayor volumen de poro microporoso. La muestra Ti(III)4p-0,8M-4h tiene un valor de área específica y de volumen microporoso notablemente menor que los valores reportados en materiales Ti(IV)APO-5 convencionales [8], así como los valores obtenidos experimentalmente en las muestras preparadas con Ti(IV) en este trabajo y el material AlPO-5 sintetizado en ausencia de titanio. La comparación con la muestra homóloga obtenida tras 18 h de cristalización (Ti(III)4p-0,8M-4h) sugiere que esta diferencia probablemente se debe a una cristalización incompleta a sólo 4 h de tratamiento hidrotérmico, de acuerdo con los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas de síntesis (Figura 4.2). Así mismo, como también se observó en los difractogramas de rayos X, a un

determinado tiempo de cristalización los volúmenes de microporo indican un descenso de la cristalinidad de las muestras al aumentar el contenido de titanio en las mismas.

**Tabla 4.7.** Propiedades texturales de los materiales Ti(III)APO-5 calcinados. Se muestran también los datos de los materiales Ti(IV)APO-5, Ti-beta y AlPO-5 sin Ti calcinados.

Catalizador	Ti <sup>a</sup>	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>			Volumen de poro / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>		
		A <sub>BET</sub>	A <sub>micro</sub>	A <sub>ext</sub>	V <sub>Tot</sub>	V <sub>micro</sub>	V <sub>ext</sub>
Ti(III)2d-0,8M-18h-c	0,010	316	293	23	0,163	0,123	0,050
Ti(III)4d-0,8M-18h-c	0,031	284	215	69	0,248	0,091	0,187
Ti(III)10d-0,8M-18h-c	0,064	270	208	62	0,352	0,089	0,332
Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c	0,003	336	272	64	0,220	0,115	0,117
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	0,005	317	263	54	0,186	0,111	0,083
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	0,017	245	196	49	0,162	0,083	0,091
Ti(III)4p-0,8M-4h-c	0,034	207	154	53	0,172	0,065	0,127
Ti(III)4p-0,8M-18h-c	0,033	302	264	38	0,183	0,112	0,091
Ti(III)2d-1,05T-4h-c	0,012	273	236	37	0,189	0,102	0,111
Ti(III)2p-0,8T-4h-40H <sub>2</sub> O-c	0,019	292	254	38	0,197	0,108	0,113
Ti(IV)1-0,5P-8d-c	0,002	323	269	54	0,216	0,114	0,118
Ti(IV)2-0,5P-8d-c	0,007	343	301	42	0,204	0,127	0,093
Ti(IV)4-0,8M-7h-c	0,023	264	242	22	0,164	0,102	0,077
Tibeta-Ti(IV)4-c	0,017	529	499	30	0,259	0,212	0,069
AlPO-0,8M-c	0	345	271	74	0,244	0,114	0,163

<sup>a</sup> Contenido de Ti en los sólidos determinado por ICP, expresado de tal manera que Ti+Al+P=1, de acuerdo con la fórmula general TO<sub>2</sub>.

### **Espectroscopía de RMN MAS de <sup>31</sup>P y <sup>27</sup>Al**

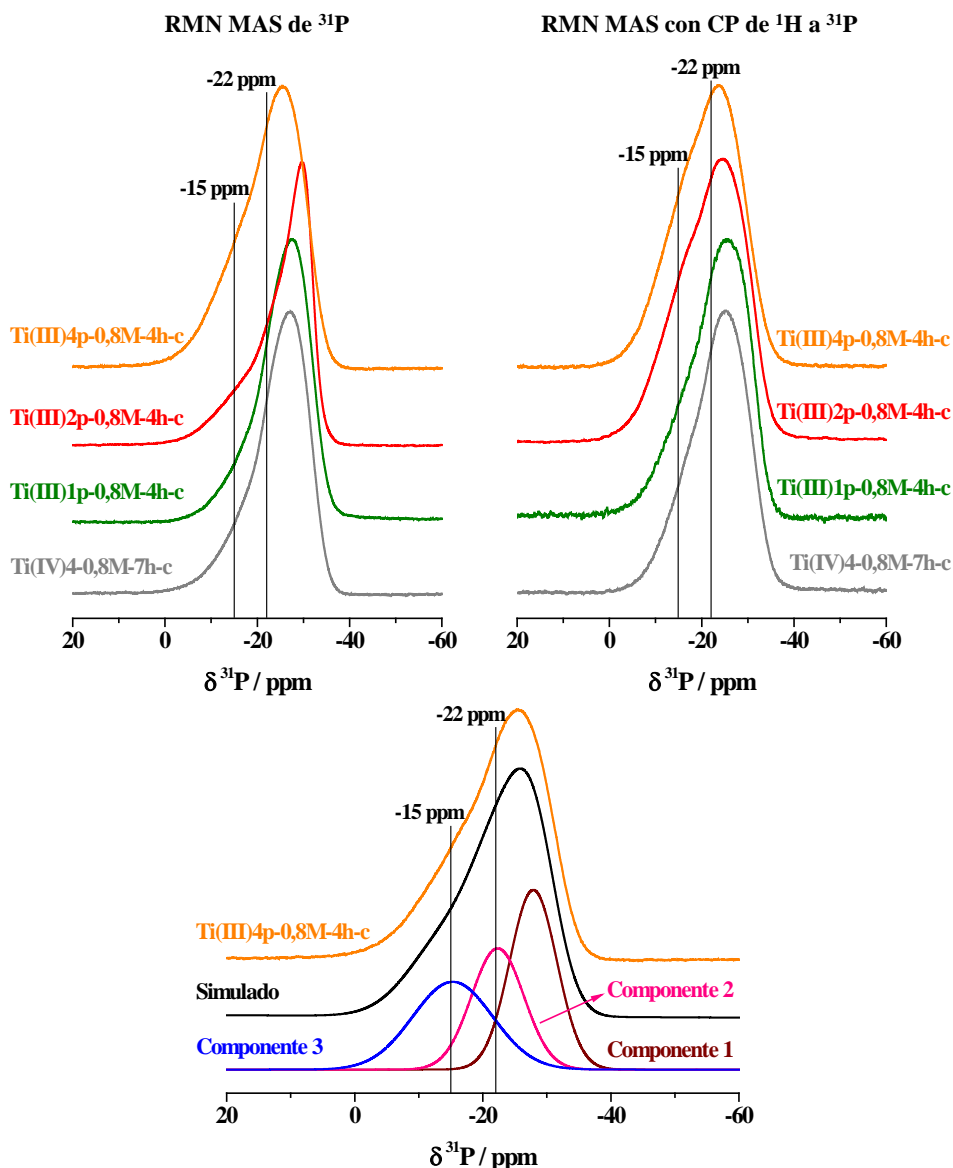
Los materiales TAPO-5 tras el proceso de calcinación se caracterizaron, además, por espectroscopía de RMN MAS de <sup>31</sup>P, RMN MAS con CP de <sup>1</sup>H a <sup>31</sup>P y RMN MAS de <sup>27</sup>Al. Los espectros de RMN MAS de <sup>31</sup>P, mostrados en la Figura 4.20 (izquierda), son ligeramente diferentes de los correspondientes a las muestras obtenidas de síntesis. Se observa una banda ancha y asimétrica en la zona de campo bajo, desplazada con respecto a las señales de las muestras sin calcinar hacia mayores valores de  $\delta$ , situándose su máximo entre -27 y -29 ppm. Esta señal presenta un hombro a campo más bajo que, de acuerdo con la deconvolución de cada uno de los espectros, engloba las dos componentes de mayor intensidad observadas en los

materiales obtenidos de síntesis a -15 ppm y en el rango de -22 a -24 ppm. En la Figura 4.20 (abajo) se muestra el espectro de la muestra Ti(III)4p-0,8M-4h-c y las dos componentes mencionadas, obtenidas por deconvolución. El desplazamiento de la señal más intensa se ha atribuido, en otros materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  con incorporación de heteroátomos, a la interacción del agua, que se adsorbe en el material calcinado y rellena los canales principales de la estructura, con los átomos de fósforo [37]. En este caso, también puede ser una consecuencia simplemente del ensanchamiento de todas las señales, haciendo que el máximo de la envolvente de las tres señales solapadas se desplace ligeramente. De acuerdo con esto, la deconvolución de cada uno de los espectros pone de manifiesto que la calcinación provoca un aumento en la intensidad relativa de la componente en el rango de -22 a -24 ppm (Tabla 4.8) respecto de la misma componente en las muestras obtenidas de síntesis (Tabla 4.5). Por otra parte, es importante la presencia de la componente a -15 ppm después de la calcinación, relacionada en los materiales obtenidos de síntesis con la incorporación de Ti(III) en sitios de aluminio, lo que sugiere la conservación de los centros de titanio en la estructura tras este proceso. La naturaleza de esta banda parece ser la misma que en los materiales antes de la calcinación, ya que su intensidad se incrementa en los espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$ , en la Figura 4.20 (derecha). Por tanto, la señal de los espectros de la Figura 4.20 debe englobar la resonancia de los átomos de fósforo en los entornos  $\text{P}(4\text{Al})$  y  $\text{P}(4-n\text{Al}, n\text{Ti})$ , así como del fósforo asociado a grupos OH.

**Tabla 4.8.** Contribución de cada una de las componentes obtenidas por deconvolución de los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  mostrados en la Figura 4.20.

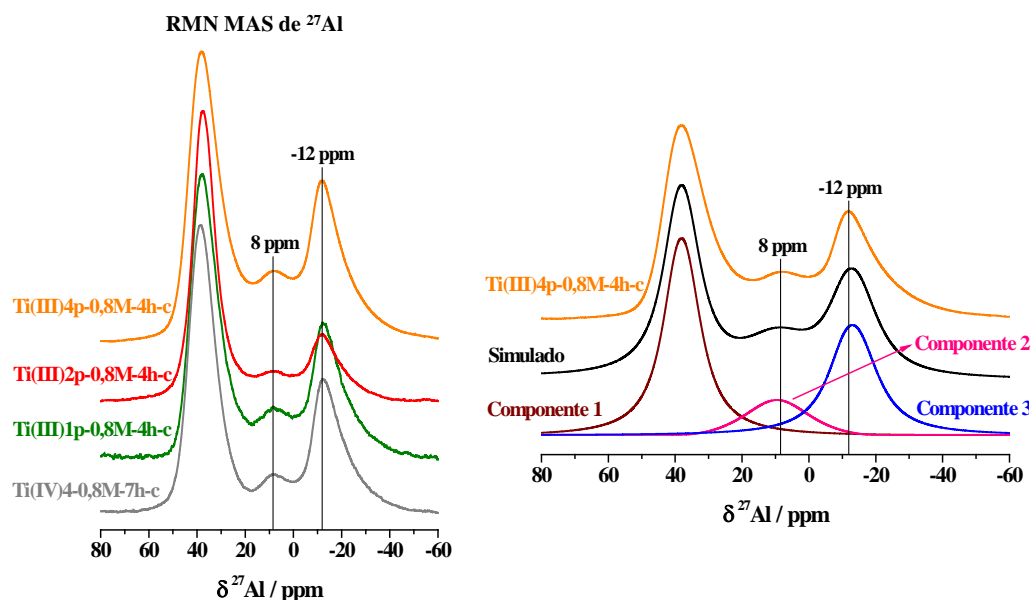
Muestra	Ti <sup>a</sup>	Contribución de las componentes / %		
		-27 a -29 ppm	-22 a -24 ppm	-15 ppm
Ti(IV)4-0,8M-7h-c	0,023	43,8	34,4	21,8
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	0,005	45,5	39,8	14,7
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	0,017	42,7	33,2	24,1
Ti(III)4p-0,8M-4h-c	0,034	38,8	29,1	32,1

<sup>a</sup> Contenido de Ti determinado por ICP, expresado de manera que  $\text{Ti}+\text{Al}+\text{P}=1$ , correspondiendo a la fórmula general  $\text{TO}_2$ .



**Figura 4.20.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de las muestras Ti(III)APO-5 calcinadas, preparadas con MCHA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) con diferentes contenidos de Ti. Se representa, además, el espectro del material Ti(IV)APO-5 preparado con el mismo ADE. Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  experimental y simulado y componentes de la simulación de la muestra Ti(III)4p-0,8M-4h (abajo). La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas.

En la Figura 4.21 (izquierda) se representan los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales TAPO-5 calcinados cuyos espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  se acaban de describir. Como también se observó en los espectros de fósforo, la señal principal se encuentra ligeramente desplazada hacia mayores valores de desplazamiento químico con respecto a las muestras obtenidas de síntesis, y está centrada en 38-39 ppm. En todos los espectros se observan otras señales a campo más alto, correspondientes a átomos de aluminio en coordinación superior a cuatro, pero que difieren de las detectadas en las mismas muestras previamente a la calcinación (Figura 4.13). En este caso, se trata de dos señales cuadrupolares de  $^{27}\text{Al}$  diferentes (Figura 4.21 derecha), cuyos valores de  $\delta_{\text{iso}}$  y QCC se muestran en la Tabla 4.9, junto con la contribución de cada una de las señales que componen todos los espectros. Por tanto, corresponden a átomos de aluminio con dos coordinaciones diferentes, probablemente, penta- y hexacoordinados. Una vez que el material orgánico ha sido eliminado del interior de los canales de la estructura, las moléculas de agua pueden difundir libremente a través de ellos coordinándose a los átomos de aluminio.



**Figura 4.21.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras Ti(III)APO-5 calcinadas, preparadas con MCHA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) con diferentes contenidos de Ti. Se muestra, también, el espectro del material Ti(IV)APO-5 preparado con el mismo ADE para comparación. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas.



**Tabla 4.9.** Contribución y parámetros de cada una de las componentes obtenidos por deconvolución de los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  mostrados en la Figura 4.13.

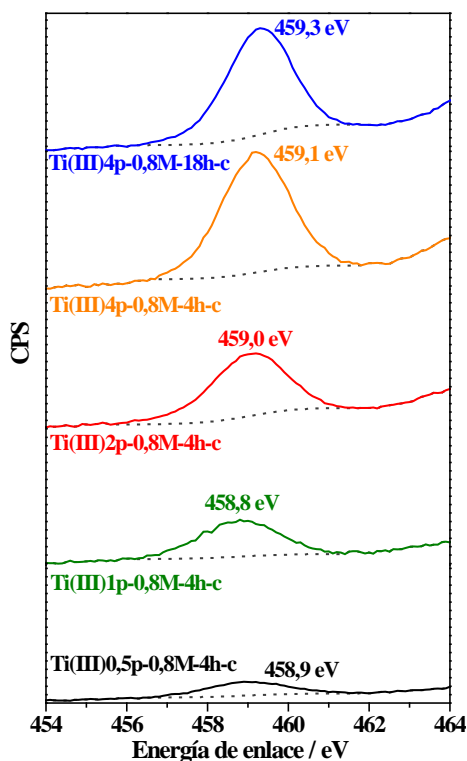
Muestra	$\text{Ti}^a$	Componente 1			Componente 2			Componente 3		
		$\delta_{\text{iso}}$	QCC	%	$\delta_{\text{iso}}$	QCC	%	$\delta_{\text{iso}}$	QCC	%
Ti(IV)4-0,8M-7h	0,023	43	3,2	61,1	9,5	1,0	2,9	-9,7	2,8	36,0
Ti(III)1p-0,8M-4h	0,005	42	3,0	56,0	11,0	1,9	9,0	-8,1	3,4	35,0
Ti(III)2p-0,8M-4h	0,017	40	2,4	67,9	11,5	1,9	7,8	-8,4	3,0	24,2
Ti(III)4p-0,8M-4h	0,034	42	2,6	51,3	11,1	1,7	12,1	-7,9	3,1	41,7

<sup>a</sup> Contenido de Ti determinado por ICP, expresado de manera que  $\text{Ti}+\text{Al}+\text{P}=1$ , correspondiendo a la fórmula general  $\text{TiO}_2$ .

### **Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

Para finalizar, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para estudiar las transiciones fotoelectrónicas de  $\text{Ti}_{2p3/2}$ ,  $\text{Al}_{2p}$  y  $\text{P}_{2p}$ . Esta técnica aporta información sobre la distribución de titanio en la superficie de los materiales y permite estimar la composición química superficial del material, que puede compararse con la composición química global establecida por análisis químico de ICP en los sólidos. Los espectros de XPS de  $\text{Ti}_{2p3/2}$  de las muestras Ti(III)APO-5 calcinadas preparadas con la fuente de  $\text{TiCl}_3$  en polvo y MCHA como ADE se muestran en la Figura 4.22. La energía de enlace de todos estos materiales es similar a la determinada en los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales [8] y superior al valor de 457,8-458,0 eV, aceptado para Ti(IV) octaédrico enlazado a través de átomos de oxígeno a otros átomos de Ti [38, 39]. Esto sugiere que los átomos de titanio no se encuentran octaédricamente coordinados formando parte de una fase tipo anatasa extrarred, sino que el incremento en la energía de enlace está asociado a la coordinación tetraédrica de titanio. Por tanto, se puede descartar la formación de  $\text{TiO}_2$  extrarred al someter las muestras al tratamiento de la calcinación, de acuerdo con la ausencia de una banda en el rango 330-350 nm de los espectros de UV mostrados en la Figura 4.17. Esto implica que incluso en las muestras con un contenido de titanio por encima de 0,015 moles (Tabla 4.10), a pesar de que a partir de éste no se observó un aumento del parámetro  $a$  de celda unidad en la Figura 4.3, todo el titanio debería encontrarse incorporado en la red y no en forma extrarred. De acuerdo con los mecanismos de incorporación propuestos a partir de los espectros de RMN (Figura 4.14) y con la observación de la contribución en torno a 275 nm en los espectros de

UV-visible, cuando aumenta el contenido de titanio total, la formación de pares Ti(III)–O–Ti(IV) parece estar favorecida. Por tanto, es probable que por encima de 0,015 moles de titanio se estén formando estos pares por incorporación de Ti(IV), formado por oxidación, en posiciones de fósforo y esto no afecte al parámetro  $a$  de celda unidad.



**Figura 4.22.** Espectro de XPS de  $Ti_{2p_{3/2}}$  de los materiales Ti(III)APO-5 calcinados, obtenidos con distintos contenidos de Ti(III), empleando la fuente de  $TiCl_3$  en polvo y MCHA.

En la Tabla 4.10 se recogen los valores de energía de enlace de las líneas de emisión  $Ti_{2p_{3/2}}$ ,  $Al_{2p}$  y  $P_{2p}$  y la fracción molar de cada elemento tanto en la superficie, de acuerdo a los resultados de XPS, como en el sólido, determinada por ICP, de los materiales cuyos espectros se representan en la Figura 4.22. En general, la concentración de titanio en la superficie de los materiales es mayor que la determinada de manera global en todo el sólido, lo que podría indicar un gradiente de titanio a lo largo de los cristales. Las energías de enlace de la línea de emisión de  $Ti_{2p_{3/2}}$  indican que incluso en la muestra en la que el 5% de los átomos T en la superficie corresponde a titanio (Ti(III)4p-0,8M-18h-c), éste tampoco se encuentra como  $TiO_2$  extrarred.

**Tabla 4.10.** Energías de enlace de las líneas de XPS de los distintos elementos presentes en los materiales calcinados Ti(III)APO-5 sintetizados con MCHA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III). Composición química de los sólidos, obtenida por análisis químico de ICP, y de la superficie, obtenida a partir de los análisis de XPS.

Catalizador	Energías de enlace <sup>a</sup> / eV			Composición del sólido (ICP) <sup>b</sup>			Composición de la superficie (XPS) <sup>b</sup>		
	Ti <sub>2p3/2</sub>	Al <sub>2p</sub>	P <sub>2p</sub>	Ti	Al	P	Ti	Al	P
Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c	458,9	75,0	134,4	0,003	0,506	0,491	0,006	0,502	0,492
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	458,8	74,6	134,3	0,005	0,505	0,490	0,008	0,566	0,426
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	459,0	74,9	134,2	0,017	0,513	0,470	0,032	0,456	0,512
Ti(III)4p-0,8M-4h-c	459,1	74,8	133,9	0,034	0,513	0,453	0,039	0,435	0,526
Ti(III)4p-0,8M-18h-c	459,3	75,0	134,1	0,033	0,464	0,503	0,051	0,395	0,554

<sup>a</sup> Energías de enlace en referencia a la señal de  $\text{C}_{1s}=284,6$  eV [38].

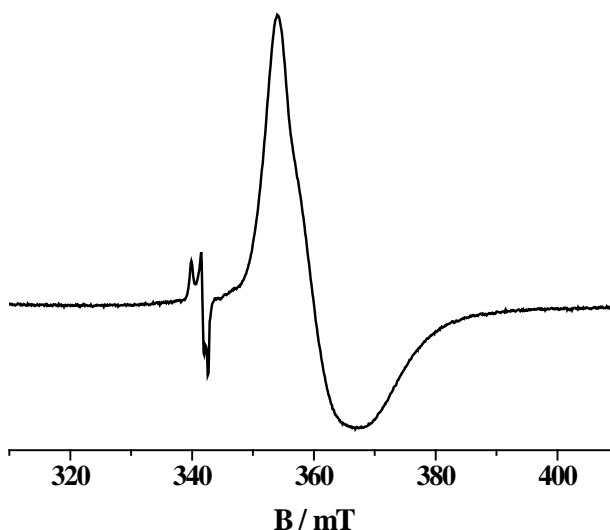
<sup>b</sup> Contenidos de Ti, Al y P expresados como fracción molar, de tal manera que las composiciones dadas corresponden a la fórmula general  $\text{TO}_2$ .

### 4.3.3. Caracterización *in situ*

Los átomos de Ti(III), con configuración electrónica  $[\text{Ar}] 3d^1$ , poseen un electrón desapareado en sus orbitales d y ello permite su detección mediante la técnica espectroscópica de resonancia paramagnética electrónica (EPR), a diferencia de los de Ti(IV) que, al perder el electrón desapareado, no presentan ninguna señal cuando los materiales se estudian mediante esta técnica. Como se ha descrito anteriormente, cuando las muestras Ti(III)APO-5 sintetizadas bajo atmósfera de nitrógeno se filtran y se secan también bajo atmósfera inerte, conservan el color violeta, indicativo de la presencia de Ti(III), y en su espectro visible aparece una banda correspondiente a las transiciones electrónicas d-d de estos iones (Figura 4.6). Por tanto, procediendo de este modo para evitar la oxidación de las muestras, se puede determinar la naturaleza de los entornos de coordinación y la cantidad de Ti(III) presente en el material tras el tratamiento hidrotérmico mediante la cuantificación de sus espines a través del análisis de EPR, según se describe en el apartado 3.4.9 del procedimiento experimental de este trabajo.

En la Figura 4.23 se representa el espectro de EPR de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h obtenida de síntesis con un contenido de titanio de 0,005 moles por cada

átomo T (Tabla 4.2), lo que equivale a 0,11 átomos de titanio por celda unidad (c.u.) de la estructura AFI. Además de ser preparada bajo atmósfera inerte en el interior de la bolsa de guantes, se filtró, se secó y se transfirió a la celda de EPR también bajo atmósfera de nitrógeno. El espectro resultante está dominado por una señal con parámetros  $g_x=1,938$ ,  $g_y=1,903$  y  $g_z=1,848$ , mientras que la segunda señal observada es de menor intensidad y tiene parámetros  $g_x=2,0045$ ,  $g_y=2,0099$  y  $g_z=2,021$ . La señal principal es característica de Ti(III) en un entorno de coordinación octaédrico, probablemente debido a la coordinación de moléculas de agua, por su similitud con la señal detectada para estos iones en materiales  $\text{AlPO}_4$ , según se describe en bibliografía [16]. La segunda señal se puede atribuir a radicales superóxido estabilizados sobre centros de Ti(IV), como indica su valor de  $g_z$  [40]. Estas especies también se han detectado en los materiales  $\text{AlPO}_4$  con incorporación de Ti(IV) mencionados anteriormente, después de su interacción con  $\text{O}_2$  [17]. En el caso de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h, pueden aparecer debido a la reacción de Ti(III) con alguna cantidad muy pequeña de moléculas de  $\text{O}_2$  aún presentes en la fase gaseosa durante el proceso de filtración y secado y la transferencia de la misma al tubo de EPR, a pesar de realizarlo todo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  en una bolsa de guantes. La cantidad de  $\text{O}_2$  es realmente pequeña y, de hecho, su presión residual es lo suficientemente baja para que el espectro del radical  $\text{O}_2^-$  no presente, incluso a  $-196^\circ\text{C}$ , un ensanchamiento significativo debido a la condensación de  $\text{O}_2$  líquido en los microporos de la muestra, lo que daría lugar a una importante interacción magnética entre las moléculas paramagnéticas de  $\text{O}_2$  y los iones  $\text{O}_2^-$ . Por tanto, la aparición de esta señal es indicativa de la posible oxidación de una parte del Ti(III) incorporado en la red. Sin embargo, la cuantificación llevada a cabo por comparación con el patrón de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  indica que la señal del radical  $\text{O}_2^-$  representa aproximadamente sólo el 0,5 % de los espines. La cantidad de titanio detectada como Ti(III) corresponde al 63 % del contenido de titanio total presente en la muestra, determinado por análisis químico de ICP (Tabla 4.2). Por tanto, este resultado indica que el 37 % del titanio no produce señal de EPR y, por consiguiente, se encuentra como Ti(IV). Si la formación de éste tuvo lugar previamente a la cristalización de la estructura  $\text{AlPO}_4$ , para mantener el balance de cargas, habrá ocupado presumiblemente posiciones de fósforo. Suponiendo que todos los centros de Ti(IV) se encontraran formando especies Ti–O–Ti, esto implicaría que una cantidad equivalente de Ti(III) en posiciones de aluminio formarían estos pares y, consecuentemente, al menos el 26 % del titanio se encontraría como Ti(III) ocupando posiciones de aluminio de manera aislada.



**Figura 4.23.** Espectro de EPR registrado a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  de la muestra  $\text{Ti(III)1p-0,8M-4h}$  filtrada, secada y transferida al tubo de EPR bajo atmósfera de nitrógeno.

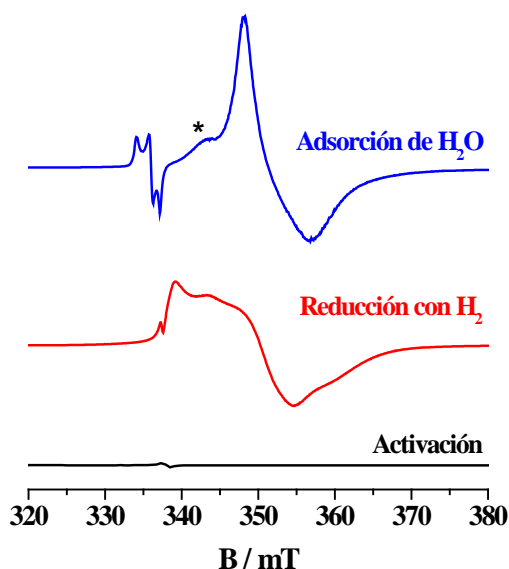
Mediante la técnica espectroscópica de EPR también se cuantificó el porcentaje de titanio con capacidad de reducirse de nuevo a  $\text{Ti(III)}$  en las muestras tras el proceso de calcinación, por tanto, donde todo el titanio presente debería encontrarse en estado de oxidación  $4+$ . Esta cuantificación se llevó a cabo en las muestras  $\text{Ti(III)4d-0,8M-18h-c}$  y  $\text{Ti(III)4d-1,05T-4h-c}$ , con contenidos de titanio de 0,031 (0,74 átomos de titanio/c.u.) y 0,021 (0,50 átomos de titanio/c.u.), respectivamente (Tabla 4.2), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.9 del procedimiento experimental de esta tesis. La comparación de la cantidad máxima de  $\text{Ti(III)}$  determinada por EPR con la cantidad total de titanio en las muestras, conocida por análisis químico de ICP (Tabla 4.2), permite establecer la fracción de iones de titanio reducibles en la muestra calcinada. Esta fracción fue de aproximadamente el 36 % en la muestra  $\text{Ti(III)4d-0,8M-18h-c}$  y el 25 % en el caso de la muestra  $\text{Ti(III)4d-1,05T-4h-c}$ , respecto al titanio total incorporado. De acuerdo con la bibliografía en los materiales convencionales  $\text{Ti(IV)APO-5}$  sólo se reducen los átomos de titanio que se encuentran en posiciones de aluminio [16, 17], por lo que es esperable que ocurra lo mismo en los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$ . Por tanto, los porcentajes determinados en las dos muestras estudiadas englobarán tanto los centros de titanio en posiciones de aluminio aisladas como formando parte de los pares  $\text{Ti-O-Ti}$ , de acuerdo con los mecanismos propuestos en la Figura 4.14, mientras que el porcentaje determinado en el material convencional, que fue del 43 % [17], corresponde únicamente al titanio en

posiciones de aluminio que forma parte de estos pares. Por tanto, en las muestras Ti(III)APO-5, además de encontrar centros de titanio aislados, como sugieren los espectros RMN y que, previsiblemente, son preferibles desde un punto de vista catalítico [18, 41], la proporción de especies Ti–O–Ti es menor que en el material convencional Ti(IV)APO-5. De acuerdo con los espectros de UV-visible de las muestras Ti(III)4d-0,8M-18h-c y Ti(III)4d-1,05T-4h-c (Figura 4.6), en ésta última la incorporación por pares ocurre en mayor medida puesto que el hombro observado en torno a 275 nm, atribuido a las especies Ti–O–Ti [16, 17, 19], es más intenso. Por tanto, dado que el porcentaje de titanio reducible es menor (25%), esto supone que la proporción de titanio aislado en sitios de aluminio en esta muestra es menor que en la muestra Ti(III)4d-0,8M-18h-c.

Adicionalmente, se realizaron diferentes tratamientos sobre la muestra Ti(III)4d-0,8M-18h-c para estudiar la reactividad química de sus centros de titanio. Se llevó a cabo la reducción de la muestra con H<sub>2</sub> y se adsorbió H<sub>2</sub>O sobre la muestra reducida, además de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la muestra calcinada. Esto permite estudiar la interacción de dichas moléculas con los centros de Ti(III) de la red mediante EPR y determinar su capacidad para expandir su esfera de coordinación en presencia de distintos adsorbatos. En la Figura 4.24 se representan los espectros de EPR registrados a -196 °C tras la activación de la muestra Ti(III)4d-0,8-M-18h-c a 400 °C durante 1 h bajo vacío, después de su reducción con 200 mbar de H<sub>2</sub> a 400 °C durante 30 minutos y tras la adsorción de 20 mbar de vapor de agua.

La muestra calcinada y activada a alta temperatura bajo vacío, para eliminar las moléculas de agua adsorbidas en el interior de los canales de la estructura, no presenta ninguna señal de EPR correspondiente a Ti(III), ya que todo el titanio presente se encuentra en estado de oxidación 4+. Se observa una pequeña señal probablemente generada por algún radical orgánico presente tras la calcinación de las moléculas empleadas como ADE durante la síntesis, pero en una concentración muy baja aunque detectable por una técnica de alta sensibilidad como el EPR. La reducción de la muestra con H<sub>2</sub> genera Ti(III), que da lugar a la señal de EPR observada en la Figura 4.24. Los correspondientes valores g, recogidos en la Tabla 4.11, son típicos de centros de Ti(III) en un campo cristalino tetraédrico como en el caso de los átomos de titanio en esta coordinación en los materiales TS-1 [42] o Ti-MCM-41 [43], así como los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales descritos recientemente [16, 17]. Esta asignación se confirma por la aparición de una banda ancha centrada en torno a 870

nm en el correspondiente espectro de UV-visible de la Figura 4.25, que se puede atribuir a transiciones d-d del campo ligando de Ti(III) en coordinación tetraédrica, de acuerdo con los estudios realizados en materiales convencionales Ti(IV)APO-5 [16, 17]. Estos espectros fueron registrados en la misma celda que la empleada para los espectros de EPR, de manera que los resultados pudieran ser directamente comparables. Por tanto, estos resultados sugieren que los centros de Ti(III) formados tras la reducción de la muestra se encuentran ocupando posiciones de la red  $\text{AlPO}_4$ .



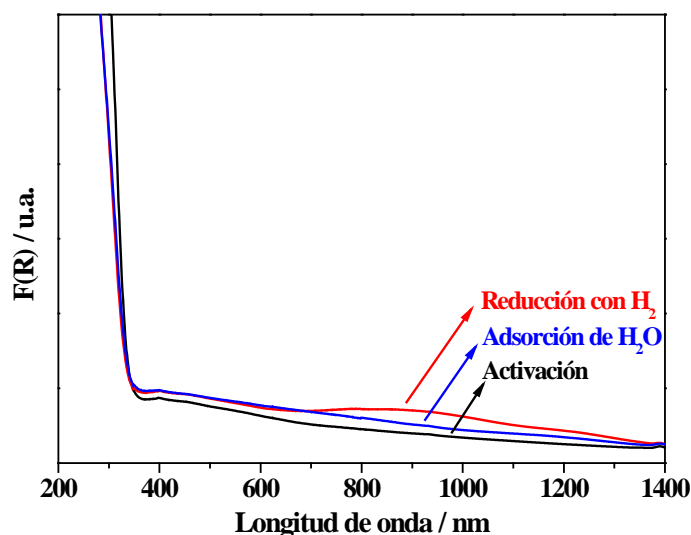
**Figura 4.24.** Espectros de EPR registrados a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  de la muestra  $\text{Ti(III)4d-0,8M-18h-c}$ , de abajo a arriba: activada a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h bajo vacío; reducida con 200 mbar de  $\text{H}_2$  a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 min; tras la adsorción de 20 mbar de vapor de agua.

**Tabla 4.11.** Parámetros g de los espectros de EPR del material  $\text{Ti(III)4d-0,8M-18h-c}$  sometido a diferentes tratamientos.

Tratamiento	$g_x$	$g_y$	$g_z$
Reducción con $\text{H}_2$	1,8769	1,9280	1,9915
Adsorción de $\text{H}_2\text{O}$	1,9366	1,9115	1,8729
Adsorción de UHP	2,0033	2,0102	2,0213

Para estudiar la accesibilidad química de estos centros de titanio, se llevó a cabo la adsorción de vapor de agua sobre la muestra reducida. Tras este proceso se observa un nuevo espectro de EPR (Figura 4.24) y los valores g obtenidos en este caso

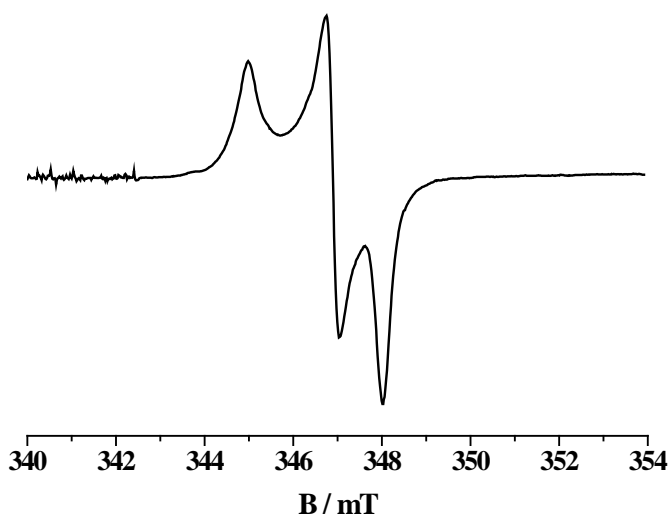
(Tabla 4.11) corresponden a Ti(III) en una simetría octaédrica distorsionada, ya que aún se observa cierta contribución de alguna especie de Ti(III) tetraédrico (señalada con un asterisco en la Figura 4.24). Además, estos valores son muy similares a los obtenidos del espectro de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h obtenida de síntesis (Figura 4.23), en la que se cuantificó la cantidad de titanio presente como  $\text{Ti}^{3+}$  tras la cristalización de la estructura, lo que confirma el aumento en la coordinación de los centros de  $\text{Ti}^{3+}$  por interacción con moléculas de agua. Por otra parte, la adsorción de agua sobre la muestra Ti(III)4d-0,8M-18h-c provoca la desaparición de la banda en torno a 870 nm asignada a transiciones d-d en los centros de Ti(III) tetraédricos, formados al reducir la muestra, en el espectro de UV-visible de la Figura 4.25. En su lugar debería observarse una banda centrada en torno a 500 nm correspondiente a Ti(III) en un entorno octaédrico debido a la coordinación de las moléculas de agua, de acuerdo con los resultados descritos en los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales [16, 17]. Sin embargo, la aparición de dicha banda no se observa claramente, probablemente debido a la disminución de la intensidad de las bandas d-d al producirse el cambio de coordinación tetraédrica a octaédrica. De acuerdo con la regla de selección de Laporte, las transiciones d-d están prohibidas para la coordinación octaédrica, debido a la presencia de un centro de inversión, lo que se traduce en la baja intensidad que éstas presentan [44].



**Figura 4.25.** Espectros de UV-visible por reflectancia difusa de la muestra Ti(III)4d-0,8M-18h-c: activada a 400 °C durante 1 h bajo vacío, reducida con 200 mbar de  $\text{H}_2$  a 400 °C durante 30 min y tras la adsorción de 20 mbar de vapor de agua.



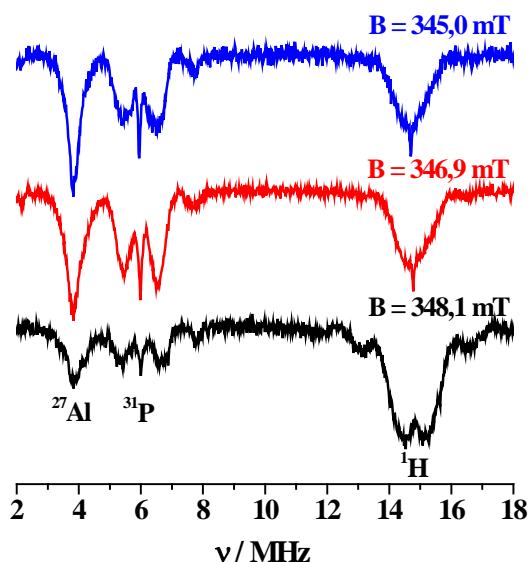
Por otra parte, se ha investigado la interacción del material Ti(III)4d-0,8M-18h-c con moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , provenientes del aducto con urea, denominado como UHP, que por descomposición térmica es capaz de liberar lentamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  anhidra. Con este objetivo, se monitorizó la formación de especies superóxido paramagnéticas coordinadas a los centros de titanio mediante EPR de onda continua y mediante la técnica hiperfina ENDOR. En la Figura 4.26 se representa el espectro de EPR registrado a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , caracterizado por una señal ortorrómbica, cuyos valores  $g$  se recogen en la Tabla 4.11, similar a la de la especie  $\text{O}_2^-$  formada en la adsorción de  $\text{O}_2$  en los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales [17] y al radical observado en el espectro de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h obtenida de síntesis debido a la interacción con impurezas de  $\text{O}_2$  en la atmósfera de trabajo.



**Figura 4.26.** Espectro de EPR registrado a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de la muestra Ti(III)4d-0,8M-18h-c después de la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  anhidra liberada por el aducto UHP.

Los espectros ENDOR permiten conocer el entorno y, por tanto, la localización de un radical activo en EPR por su interacción con los núcleos vecinos. Se registraron a tres campos magnéticos diferentes, correspondientes a los valores  $g$  principales (Tabla 4.11) de la especie superóxido responsable del espectro de EPR mostrado en la Figura 4.26. Los tres espectros ENDOR obtenidos se representan en la Figura 4.27. En todos los casos, consisten en una serie de señales simétricas con respecto a las frecuencias nucleares de Larmor de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$  ( $\nu_{\text{Al}} \approx 3,88\text{ MHz}$ ,  $\nu_{\text{P}} \approx 5,97\text{ MHz}$  y  $\nu_{\text{H}} \approx 14,9\text{ MHz}$ ). La señal centrada en torno a 4 MHz corresponde, por

tanto, a los iones de  $\text{Al}^{3+}$  y se solapa con la componente de  $^{31}\text{P}$  que aparece a frecuencia más baja. El desdoblamiento de la señal de  $^{31}\text{P}$  indica un importante acoplamiento de este núcleo con el anión superóxido, no observado en la señal de  $^{27}\text{Al}$ , lo que sugiere que dichos aniones se estabilizan sobre los centros de titanio que ocupan posiciones de Al(III) en la red  $\text{AlPO}_4$ , de manera que la primera esfera de coordinación de átomos tetraédricos corresponde a átomos de P(V), de acuerdo con las evidencias descritas en los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales [17] tras la adsorción de  $\text{O}_2$ . La señal centrada a la frecuencia de Larmor de  $^1\text{H}$  también se desdobra, lo que indica la presencia de protones que interaccionan con el radical superóxido formado. Esta interacción también se observó al hacer reaccionar los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales con  $\text{O}_2$  [17] y se asoció a la interacción del superóxido con el protón que compensa la carga generada al incorporarse dos átomos de titanio sustituyendo un par Al(III)-P(V). Por tanto, este resultado está de acuerdo con las observaciones realizadas al analizar los espectros de UV-visible y RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$ , donde se dedujo la presencia de especies Ti-O-Ti posiblemente formadas por la oxidación parcial del Ti(III) introducido en el gel de síntesis durante su tratamiento hidrotérmico.



**Figura 4.27.** Espectros ENDOR de la muestra Ti(III)4d-0,8M-18h-c después de la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  anhidra liberada por el aducto UHP, registrados a los campos magnéticos correspondientes a los valores del parámetro  $g$  de la especie  $\text{O}_2^-$ .

No obstante, se puede concluir que en los materiales TAPO-5, obtenidos empleando tanto fuentes de Ti(IV) como de Ti(III), los iones de titanio que ocupan posiciones de aluminio en la red, poseen una mayor reactividad redox y, por tanto, un mayor potencial catalítico, respecto a los átomos de titanio que ocupan los sitios de fósforo. Por tanto, aunque en el material Ti(III)APO-5 estudiado es posible que también se formen pares Ti–O–Ti, de manera similar a los materiales convencionales preparados con una fuente de Ti(IV), la incorporación de titanio como centros aislados ocupando posiciones de Al(III) se ve favorecida al emplear las fuentes de Ti(III) en la preparación de los materiales Ti(III)APO-5, respecto de los materiales convencionales. En caso de que este incremento en el número de centros con mayor actividad redox tenga lugar, debería tener consecuencias sobre la actividad catalítica de dichos materiales en reacciones de oxidación, que será estudiada en profundidad en el siguiente capítulo.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] B. Notari, Microporous crystalline titanium silicates, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253-334.
- [2] M.H. Zahedi-Niaki, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-36, *J. Catal.* 177 (1998) 231-239.
- [3] S.O. Lee, R. Raja, K.D.M. Harris, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, G. Sankar, Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a TAPO-5 catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1520-1523.
- [4] A.M. Prakash, L. Kevan, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium in titanium aluminophosphate molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 831-837.
- [5] M.H. Zahedi-Niaki, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine, Acid properties of titanium aluminophosphate molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 251-255.
- [6] A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, Activity of Ti-Beta catalyst for the selective oxidation of alkenes and alkanes, *J. Catal.* 145 (1994) 151-158.
- [7] J.C. Torres, D. Cardoso, R. Pereira, The influence of Si/Al and Si/Ti molar ratios of different [Ti, Al]-beta catalysts in the partial oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide, *Microporous Mesoporous Mater.* 136 (2010) 97-105.

- [8] M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, A comparative study of titanium-containing aluminophosphate molecular sieves TAPO-5, TAPO-11 and TAPO-36, en: S.K.I. Hakze Chon, U. Young Sun (Eds.), *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, Vol. 105, pp. 1013-1020.
- [9] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [10] P. Concepción, J.M. López-Nieto, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, Preparation and characterization of Mg-containing AFI and chabazite-type materials, *Zeolites* 16 (1996) 56-64.
- [11] M. Sánchez-Sánchez, R. van Grieken, D.P. Serrano, J.A. Melero, On the Sn(II) and Sn(IV) incorporation into the AFI-structured  $\text{AlPO}_4$ -based framework: the first significantly acidic  $\text{SnAPO-5}$ , *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6833-6841.
- [12] A. Manjón-Sanz, M. Sánchez-Sánchez, E. Sastre, Towards the control of intercrystalline mesoporosity in inorganic microporous materials: The case of  $\text{CoAPO-5}$ , *Catal. Today* 179 (2012) 102-114.
- [13] S. Ekambaram, S.C. Sevov, Organically templated mixed-valent Ti(III)/Ti(IV) phosphate with an octahedral-tetrahedral open framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 372-375.
- [14] A.M. Chippindale, M.R. Grimshaw, A.V. Powell, A.R. Cowley, Topotactic oxidation of  $\text{TiGaPO-1}$ , a pyridine-templated titanium gallophosphate with a new octahedral-tetrahedral 3-D framework structure containing Ti(III)/Ti(IV), *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4121-4123.
- [15] M. Hartmann, T. Clark, R. van Eldik, Water exchange reactions and hydrolysis of hydrated titanium(III) ions. A density functional theory study, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9899-9905.
- [16] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, M. Chiesa, G. Berlier, S. Van Doorslaer, Elucidating the nature and reactivity of Ti ions incorporated in the framework of  $\text{AlPO-5}$  molecular sieves. New evidence from  $^{31}\text{P}$  HYSCORE spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7340-7343.
- [17] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, G. Berlier, M. Chiesa,  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}_2$  interaction with tetrahedral  $\text{Ti}^{3+}$  ions isomorphously substituted in the framework of  $\text{TiAlPO-5}$ . A combined pulse EPR, pulse ENDOR, UV-Vis and FT-IR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 987-995.
- [18] B. Notari, Synthesis and catalytic properties of titanium containing zeolites, en: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innovation in zeolite materials science*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1988, Vol. 37, pp. 413-425.
- [19] S. Maurelli, M. Chiesa, E. Giamello, R.M. Leithall, R. Raja, A HYSCORE investigation of bimetallic titanium-vanadium microporous catalysts: elucidating the nature of the active sites, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8700-8702.
- [20] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, NACE International Cebelcor, Huston, 1974
- [21] A. Manjón-Sanz, M. Sánchez-Sánchez, P. Muñoz-Gómez, R. García, E. Sastre, Non-templated intercrystalline mesoporosity in heteroatom-doped  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  using N-methyldicyclohexylamine as structure-directing agent, *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010) 331-341.

- [22] D. Müller, E. Jahn, B. Fahlke, G. Ladwig, U. Haubenreisser, High resolution  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR studies of the aluminium phosphate molecular sieve  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , *Zeolites* 5 (1985) 53-56.
- [23] D.B. Akolekar, R. Ryoo, Titanium incorporated ATS and AFI type aluminophosphate molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 4617-4621.
- [24] D. Müller, E. Jahn, G. Ladwig, U. Haubenreisser, High-resolution solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR: correlation between chemical shift and mean Al-O-P angle in  $\text{AlPO}_4$  polymorphs, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 332-336.
- [25] N. Novak-Tušar, V. Kaučič, S. Geremia, G. Vlaic, A zinc-rich CHA-type aluminophosphate, *Zeolites* 15 (1995) 708-713.
- [26] D.B. Akolekar, R.F. Howe, NMR investigation of substituted aluminophosphate AEL, ATS, ATN, AFS, AFY and GIS molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 3263-3268.
- [27] P.J. Barrie, J. Klinowski, Ordering in the framework of a magnesium aluminophosphate molecular sieve, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5972-5974.
- [28] T. Blasco, L. Fernández, A. Martínez-Arias, M. Sánchez-Sánchez, P. Concepción, J.M. López Nieto, Magnetic resonance studies on V-containing, and V,Mg-containing AFI aluminophosphates, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 219-228.
- [29] L. Canesson, Y. Boudeville, A. Tuel, Local environment of phosphorus atoms in  $\text{CoAlPO}_4\text{-n}$  molecular sieves: A  $^{31}\text{P}$  NMR study, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10754-10762.
- [30] J. Yu, M. Li, Z. Liu, Z. Feng, Q. Xin, C. Li, Comparative study of the vanadium species in VAPSO-5 and VAPSO-5 molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8937-8943.
- [31] B. Zibrowius, E. Löffler, M. Hunger, Multinuclear MAS NMR and IR spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31 and SAPO-34 molecular sieves, *Zeolites* 12 (1992) 167-174.
- [32] Y. Wu, B.F. Chmelka, A. Pines, M.E. Davis, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, High-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy of the aluminophosphate molecular sieve VPI-5, *Nature* 346 (1990) 550-552.
- [33] S.E. Ashbrook, Recent advances in solid-state NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 6892-6905.
- [34] D. Massiot, C. Bessada, J.P. Coutures, F. Taulelle, A quantitative study  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR in crystalline yag, *J. Magn. Reson.* 90 (1990) 231-242.
- [35] H.X. Li, M.E. Davis, Further studies on aluminophosphate molecular sieves. Part 2. VPI-5 and related aluminophosphate materials, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 957-964.
- [36] T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, Unseeded synthesis of Al-free Ti- $\beta$  zeolite in fluoride medium: a hydrophobic selective oxidation catalyst, *Chem. Commun.* (1996) 2367-2368.
- [37] K. Nakashiro, Y. Ono, S. Nakata, Y. Morimura, Characterizations of MAPO-36 molecular sieve by solid-state NMR, *Zeolites* 13 (1993) 561-564.
- [38] M.H. Zahedi-Niaki, F. Beland, L. Bonnevot, S. Kaliaguine, XANES and XPS studies of titanium aluminophosphate molecular sieves, en: R. Aiello, G.

- Giordano, F. Testa (Eds.), Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium - Proceedings of the 2nd International FEZA Conference, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2002, Vol. 142, pp. 125-133.
- [39] Y. Hasegawa, A. Ayame, Investigation of oxidation states of titanium in titanium silicalite-1 by X-ray photoelectron spectroscopy, *Catal. Today* 71 (2001) 177-187.
- [40] M. Che, A.J. Tench, Characterization and Reactivity of Molecular Oxygen Species on Oxide Surfaces, *Adv. Catal.* 32 (1983) 1-148.
- [41] B. Notari, Titanium silicalites, *Catal. Today* 18 (1993) 163-172.
- [42] A. Tuel, J. Diab, P. Gelin, M. Dufaux, J.F. Dutel, Y.B. Taarit, EPR evidence for the isomorphous substitution of titanium in silicalite structure, *J. Mol. Cat.* 63 (1990) 95-102.
- [43] A.M. Prakash, H.M. Sung-Suh, L. Kevan, Electron Spin Resonance Evidence for Isomorphous Substitution of Titanium into Titanosilicate TiMCM-41 Mesoporous Molecular Sieve, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 857-864.
- [44] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, Química Inorgánica, Editorial Reverté S.A., España, 1998

***5. CATALYTIC ACTIVITY OF Ti(III)APO-5  
MATERIALS IN THE OXIDATION OF  
CYCLOHEXENE***





## CHAPTER 5

### CATALYTIC ACTIVITY OF Ti(III)APO-5 MATERIALS IN THE OXIDATION OF CYCLOHEXENE

<b>5.1. Introduction .....</b>	<b>182</b>
<b>5.2. Influence of water on the catalytic activity.....</b>	<b>183</b>
5.2.1. Effect of water concentration in the reaction medium.....	183
5.2.2. Water extraction from the reaction mixture. H <sub>2</sub> O and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> quantification .....	185
5.2.3. Influence of water content in reaction media on the catalytic activity of the reference materials Ti(IV)APO-5 and Ti-beta zeolite .....	189
<b>5.3. Study of the catalytic activity .....</b>	<b>191</b>
5.3.1. Effect of the Ti(III) source and the structure directing agent .....	191
5.3.2. Effect of the Ti(III) content .....	194
5.3.3. Influence of the oxidation state of the titanium source.....	202
5.3.4. Identification of the product 2-cyclohexenyl hydroperoxide .....	206
5.3.4.1. Identification by GC-MS analysis .....	206
5.3.4.2. Identification by ATR-FTIR spectroscopy.....	207
5.3.4.3. Identification by <sup>1</sup> H and <sup>13</sup> C NMR spectroscopies .....	208
<b>Bibliography .....</b>	<b>211</b>

## 5.1. INTRODUCTION

---

During the last three decades, since the outstanding catalytic activity of the TS-1 zeolite was found, Ti-containing zeolites have been extensively studied and have become relevant industrial heterogeneous catalysts in oxidation processes [1]. They have gained great interest, particularly in epoxidation reactions of olefins using hydrogen peroxide in aqueous solution as oxidant [2]. That attainment makes of special interest the analysis of the catalytic activity in this kind of reactions of the Ti(III)APO-5 materials synthesized in this thesis, and whose physicochemical properties have been described along the previous Chapter. The catalytic results would ultimately represent the confirmation of the advantages/disadvantages that the incorporation of titanium as Ti(III), instead of Ti(IV), in the  $\text{AlPO}_4$  framework supposes.

In accordance with the bibliography, different catalytic results should be expected as a consequence of the modification of the closest Ti centers environment in the Ti(III)APO-5 catalysts. It has already been noticed that Ti-zeolites containing aluminum in their framework do not perform the same behavior than their homologous all-silica-based Ti-zeolites [2-4], what could be due to several factors: 1) the reduction of the intrinsic activity of the metallic center caused by the aluminum itself, less electronegative than silicon; 2) the generation of an acid center associated to the negative charge produced by the replacement of Si(IV) by Al(III); or 3) the contribution of aluminum to the increase of hydrophilicity in the most immediate environment of the active centers, what makes more difficult the approach of the more hydrophobic organic reactants. In that sense, the incorporation of titanium as Ti(III) leads, in principle, to catalysts that has the Ti active centers surrounded by more electronegative phosphorous atoms, the charge balance is maintained, since Ti(III) is not likely to replace P(V) atoms unless it was oxidized to Ti(IV), and therefore no acid centers are generated. On the other hand, the introduction of Ti(III) would not have any significant effect over the hydrophilicity of the  $\text{AlPO}_4$  framework, but other strategies could be developed to solve or at least reduced that problem, such as the generation of hydrophobic silicon islands by the simultaneous incorporation of silicon and Ti(III). Furthermore, regarding the hydrophobicity/hydrophilicity aspect, it has been already described the notable influence of the solvent nature in the catalytic behavior of a given Ti-zeolite. Rather than the electrophilic or the protic/aprotic nature of the solvent, its hydrophobic character became particularly influential [2].

Accordingly, it is expected to achieve higher effect by modifying the amount of water present in the commercial samples of the oxidant agent used in this reaction, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 wt. %. Indeed, the partial removal of water in the reaction mixture made Ti-MCM-41 materials more active in this reaction [5]. Moreover, such effect should be more evident in hydrophilic AlPO<sub>4</sub>-based materials, in which H<sub>2</sub>O will be preferably adsorbed against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and more significantly against the organic reactants, than in hydrophobic Al-free Ti-containing zeolites, where H<sub>2</sub>O will not become a serious adsorbent competitor.

In this context, it is required to optimize the reaction conditions in order to explore the real potential of the intrinsic activity of Ti sites beyond the limitations derived from the framework nature. The samples prepared were tested in the cyclohexene oxidation reaction using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant. A suitable study of the catalytic activity of Ti(III)APO-5 materials implies not only the analysis of their catalytic behavior but also a comparison with well-known and widely described materials such as the Ti-beta zeolite, with pore openings of similar size to the ones in the AlPO-5 structure, as well as a comparison with the conventional Ti(IV)APO-5. Both materials were synthesized following the procedures described elsewhere [6-8] and in the section 3.2.5 of the experimental procedure of this thesis.

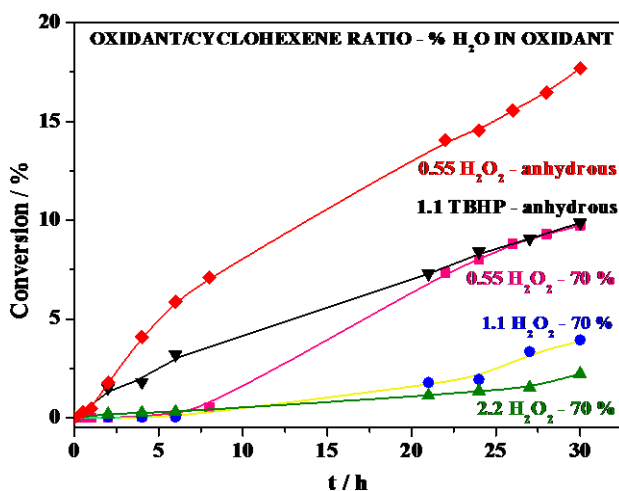
## **5.2. INFLUENCE OF WATER ON THE CATALYTIC ACTIVITY**

---

### **5.2.1. Effect of water concentration in the reaction medium**

As a previous step of this study, the activity of one of the Ti(III)APO-5 catalysts described in Chapter 4 was optimized by systematically controlling the hydrophobicity of the reaction media. It was studied the cyclohexene conversion with time (up to 30 h) in the presence of different amounts and concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution using the calcined sample Ti(III)4d-0,8M-18h-c as catalyst. The results are shown in Figure 5.1, which also includes an experiment performed using anhydrous tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant agent. At first sight, the most remarkable feature of that figure is indeed the huge influence of the oxidant source, mainly its hydration degree, on the catalytic activity of the tested catalyst. The conversion of cyclohexene is very low and kinetically slow when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 wt. % is the

oxidant agent and employing a  $\text{H}_2\text{O}_2$ /cyclohexene molar ratio of 1.1. There is a very long induction period and, once it is surpassed, the conversion of cyclohexene continues being poor, scarcely reaching 4 % after 30 h. Despite it is expected some improvement by decreasing water from the system, it is surprising that the conversion increases considerably by reducing the amount of the oxidant agent  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and consequently also water, and that it diminishes when the amount of oxidant increases. It means that the inhibitor role of water is much more dominant than the kinetic advantages arisen from increasing the amount of one of the reactants over this  $\text{AlPO}_4$ -based material with high hydrophilic nature, especially at the first stages of the reaction. Another sign of that strong inhibitor role is given by the experiment in which commercial anhydrous TBHP is used as oxidant agent. In spite of its much higher kinetic diameter compared to that of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , which can be considered a key factor in a 1D pore system microporous catalyst [9, 10], like the studied  $\text{AlPO}_4$ -based material, TBHP is able to oxidize cyclohexene more effectively than  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 wt. % in aqueous solution and at any of the studied  $\text{H}_2\text{O}_2$ /cyclohexene molar ratios. Besides, unlike the experiments with  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 wt. %, the conversion of cyclohexene with TBHP lacks induction period, certainly due to the absence of any inhibitor species. The even better conversion obtained with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant agent under anhydrous conditions, achieved as it was explained in the section 3.5.1 of the experimental procedure of this thesis, ratifies the strong inhibitor role of water in the cyclohexene oxidation catalyzed by the selected Ti(III)APO-5 catalyst.



**Figure 5.1.** Kinetics of cyclohexene conversion over the sample Ti(III)4d-0,8M-18h-c as catalyst, under different conditions of oxidant/cyclohexene ratio, water content and oxidant nature.

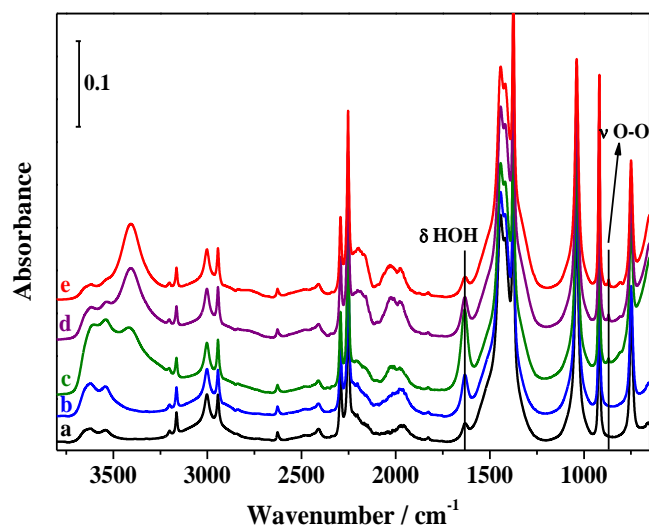
Although the activity achieved with this Ti(III)APO-5 catalyst and commercial anhydrous TBHP as oxidant could be considered quite acceptable, any potential application of TAPO materials against Ti-zeolites (or any other catalyst) must necessarily imply the use of  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant agent because of its much more viable price, in addition to its already commented lower diffusion problems within the  $\text{AlPO}_4$  framework. Moreover, TBHP can be supplied with an undetermined amount of water [5]. In this sense, the development of a method suitable for removing  $\text{H}_2\text{O}$  from the reaction system in a previous step to the proper catalytic reaction, acquires a noteworthy importance for these catalysts due to the high hydrophilic  $\text{AlPO}_4$ -type frameworks.

### 5.2.2. Water extraction from the reaction mixture. $\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}_2$ quantification

The solutions initially formed by as-received commercial acetonitrile and commercial hydrogen peroxide 30 wt. % in aqueous solution were treated in a Soxhlet containing Molecular Sieve 3A and were analyzed by FTIR spectroscopy in order to evaluate the extent of water removal along the extraction process. Aliquots of the solutions were withdrawn from the mixture after every Soxhlet extraction cycle and their FTIR spectra were recorded using the ATR cell, as described in the section 3.5.1. Figure 5.2 shows the ATR-FTIR spectrum of the initial mixture (spectrum *c*) in which the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration should be of approximately 30 mmol of  $\text{H}_2\text{O}_2$  per mol of  $\text{CH}_3\text{CN}$ . For reference purposes, the spectra of the commercial as-received acetonitrile (spectrum *a*) and a solution containing 20 mg of water per gram of acetonitrile (spectrum *b*) are also shown. Water can be unambiguously identified in these spectra by the two broad, partly overlapped bands at 3621 and 3543  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to O–H stretching modes, and the HOH bending band ( $\delta\text{HOH}$ ) at 1632  $\text{cm}^{-1}$ . The presence of these bands in the spectrum *a* shows that the commercial acetonitrile contains certain amount of water, which was taken into account to determine the total content of water of the standard solutions used to carry out the quantitative analysis based on ATR-FTIR spectra, described below. Hydrogen peroxide is characterized by a broad, strong band at 3405  $\text{cm}^{-1}$  associated to O–H stretching, the broad HOOH bending band at 1335  $\text{cm}^{-1}$ , which appears as a shoulder on the strong acetonitrile  $\text{CH}_3$

deformation band, and the weak band at  $869\text{ cm}^{-1}$  that corresponds to the O–O stretching mode ( $\nu\text{O–O}$ ).

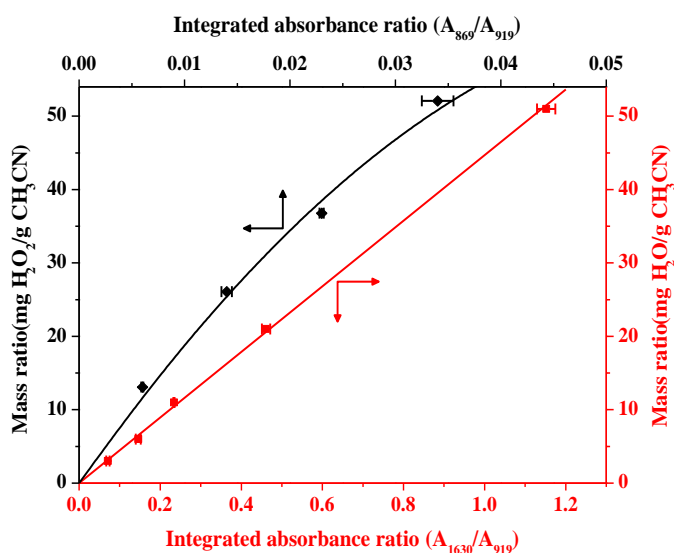
When the solution prepared by mixing the hydrogen peroxide aqueous solution and acetonitrile undergoes the water extraction treatment, a progressive decrease of the water bands intensity occurs (spectra *d* and *e* in Figure 5.2) evidencing the successful removal of water. On the other hand, the spectra indicate that hydrogen peroxide remains stable during the treatment as the intensity of its bands is maintained.



**Figure 5.2.** ATR-FTIR spectra of the as-received acetonitrile (*a*) and acetonitrile solutions containing 20 mg  $\text{H}_2\text{O}$  per g  $\text{CH}_3\text{CN}$  (*b*) and 71 mg of  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 wt. % in aqueous solution per g  $\text{CH}_3\text{CN}$  (*c*). The spectra of the last sample after 1 and 7 water extraction cycles are shown as the spectra *d* and *e*, respectively.

In order to carry out quantitative determinations of water and hydrogen peroxide in acetonitrile solutions, ATR-FTIR spectra of standard solutions containing known amounts of hydrogen peroxide and/or water in acetonitrile were recorded. The corresponding calibrations were elaborated from the integrated absorbances of selected bands representative of acetonitrile, water and hydrogen peroxide. Narrow and non-overlapping bands were chosen to facilitate an accurate determination of integrated absorbances. Thus, the hydrogen peroxide  $\nu\text{O–O}$  band ( $869\text{ cm}^{-1}$ ), the water  $\delta\text{HOH}$  band ( $1632\text{ cm}^{-1}$ ) and the acetonitrile  $\nu\text{C–C}$  band ( $919\text{ cm}^{-1}$ ) were selected as representative of each compound. In Figure 5.3, the water to acetonitrile mass ratio

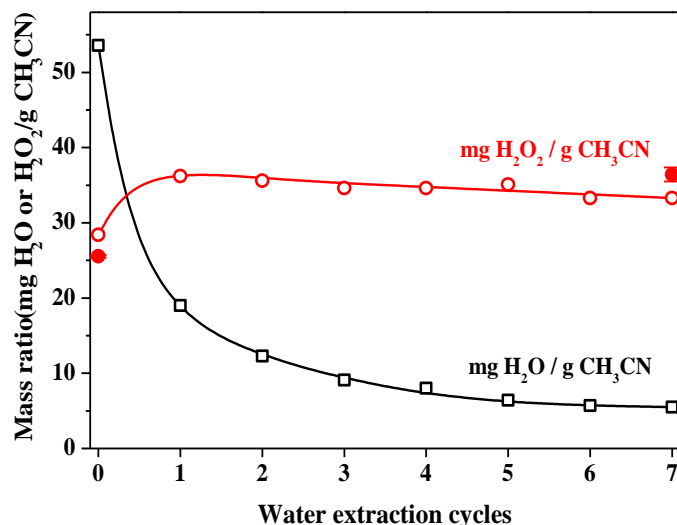
has been plotted vs. the ratio of integrated absorbances of water and acetonitrile bands ( $A_{1632}/A_{919}$ ) for a set of standard solutions of water in acetonitrile. As shown in that Figure, a linear relationship between the ratio of integrated absorbances of water and acetonitrile bands ( $A_{1632}/A_{919}$ ) and the water to acetonitrile mass ratio up to 50 mg  $H_2O/g$   $CH_3CN$  was found. From the linear regression of these data, a slope of 44.7 mg  $H_2O/g$   $CH_3CN$  per unit of the ratio  $A_{1632}/A_{919}$  was obtained. In the case of hydrogen peroxide, the mass ratio vs. the ratio of integrated absorbances  $A_{869}/A_{919}$  shows some deviation from linearity in the 0–40 mg  $H_2O_2/g$   $CH_3CN$  range (Figure 5.3). Therefore, data were fitted to a second degree polynomial equation.



**Figure 5.3.** Calibration curves for water (red line and symbols, bottom X-axis, right Y-axis) and hydrogen peroxide (black line and symbols, top X-axis, left Y-axis) obtained from relative integrated absorbances of their representative infrared bands ( $A_{1632}$  for water and  $A_{869}$  for hydrogen peroxide) respect to that of acetonitrile ( $A_{919}$ ) determined from ATR-FTIR spectra of standard solutions of water or hydrogen peroxide in acetonitrile.

Using the above calibration curves, the evolution of water and hydrogen peroxide concentration during the water extraction treatment of solutions prepared from hydrogen peroxide aqueous solution and acetonitrile has been determined from the series of ATR-FTIR spectra recorded along the treatment. In Figure 5.4, the calculated water/acetonitrile and hydrogen peroxide/acetonitrile ratios have been plotted as a function of the number of Soxhlet extraction cycles for one of the samples prepared. For comparison purposes, the hydrogen peroxide to acetonitrile ratio

determined by titration has also been plotted for the initial solution and after seven extraction cycles. Hydrogen peroxide concentrations determined by the ATR-FTIR method are in close agreement with those determined by titration.



**Figure 5.4.** Evolution of water/acetonitrile mass ratio (black line and open squares) and hydrogen peroxide/acetonitrile mass ratio (red line and open circles) determined by ATR-FTIR analyses of a solution of hydrogen peroxide aqueous solution in acetonitrile along the Soxhlet extraction cycles. The hydrogen peroxide/acetonitrile mass ratios determined by titration before any treatment and after seven cycles are shown as full red circles.

Figure 5.4 shows that, after the first extraction cycle, the hydrogen peroxide/acetonitrile ratio has an increase of 27 %. This increase can be explained considering that the solution that remains in the round bottom flask after an extraction cycle contains around 30 % less acetonitrile than the initial solution because part of the solvent is retained in the initially-empty Soxhlet chamber and condenser at the end of every extraction cycle. The ATR-FTIR analysis of the sample taken after the first extraction cycle shows a 65 % lower water/acetonitrile ratio compared to the starting solution. Bearing in mind the above mentioned decrease in the amount of acetonitrile, this result implies that the first extraction cycle removes roughly 75 % of the water present in the initial solution. Subsequent extraction cycles render progressively lower water removal yields and the water/acetonitrile mass ratio reaches a nearly constant value, around 5 mg H<sub>2</sub>O/g CH<sub>3</sub>CN after 6 extraction cycles, what means around 90 % water removal. The final amount of water that cannot be removed is lower than that



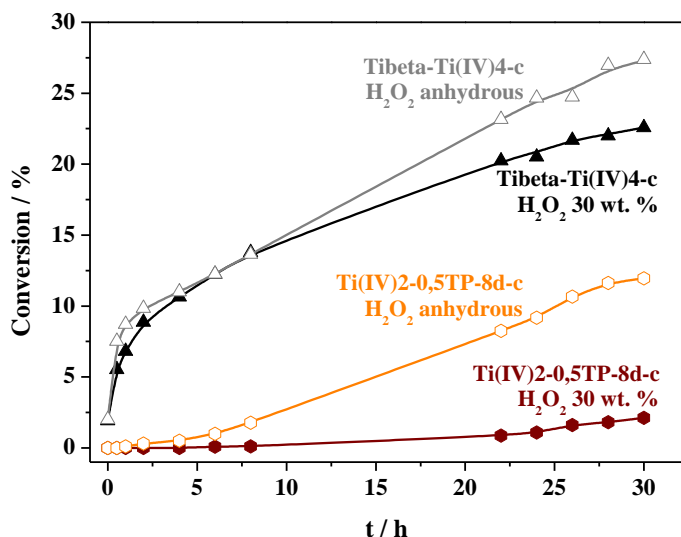
found in the as-received acetonitrile (spectra *a* and *e* in Figure 5.2), so these reached experimental conditions are more anhydrous than those using a completely anhydrous oxidant in the as-received acetonitrile. The hydrogen peroxide to acetonitrile mass ratio shows a small decrease as the number of cycles increases, which indicates that this water extraction method produces little hydrogen peroxide decomposition.

The reaction medium used in the experiment under anhydrous conditions with a Ti(III)APO-5 sample (Ti(III)4d-0,8M-18h-c) as catalyst (red diamonds in Figure 5.1) was that resulting after seven extraction cycles. The relatively high activity of this Ti(III)APO-5 catalyst in such reaction medium justifies the great effect that making nearly completely anhydrous the acetonitrile-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system has on the catalytic activity.

### **5.2.3. Influence of water content in reaction media on the catalytic activity of the reference materials Ti(IV)APO-5 and Ti-beta zeolite**

The effect of the presence of water in the reaction medium over the catalytic activity was also studied in some reactions performed with the conventional materials Ti(IV)APO-5 and the large-pore Ti-beta zeolite as catalysts, synthesized strictly following the procedures described elsewhere [6-8] and in the section 3.2.5 of the experimental of this thesis. The chemical composition of the samples tested is Ti<sub>0.007</sub>Al<sub>0.521</sub>P<sub>0.473</sub>O<sub>2</sub> for Ti(IV)APO-5 and Ti<sub>0.017</sub>Si<sub>0.983</sub>O<sub>2</sub> for Ti-beta.

The cyclohexene conversions, determined by the sum of the detected products, are plotted in Figure 5.5 against the reaction time for both catalysts and under both reaction conditions, that is, with commercial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 wt. % in aqueous solution as oxidant and in an almost anhydrous reaction media using the final solution obtained after removing the water from the acetonitrile-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 wt. % mixture in the Soxhlet system.



**Figure 5.5.** Kinetics of cyclohexene conversion in the presence of a conventional Ti(IV)APO-5 (hexagons) and a Ti-beta (triangles) catalysts with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 wt. % as oxidant (full symbols) and under anhydrous conditions (empty symbols).

The conversion curves of the zeolite under both reaction conditions only have small differences at the longest reaction times, showing nearly the same result for at least the first eight hours. This suggests that the hydrophobicity of the zeolite contributes to reduce or even avoid any effect that the polar water molecule may have over the adsorption of the reactants and, consequently, over the catalytic activity. On the contrary, the higher hydrophilicity of the AlPO<sub>4</sub>-based materials explains the rise of the global conversion that undergoes the Ti(IV)APO-5 material, corresponding to the sample Ti(IV)2-0,5TP-8d-c, under almost anhydrous reaction conditions. In other words, while the catalytic activity of the Ti-beta zeolite is almost independent of the water content, the activity of the Ti(IV)APO-5 material, increases considerably when water is previously removed from the reaction medium. This result is in accordance with the previous one in section 5.2.1, obtained over a Ti(III)APO-5 sample when optimizing the reaction conditions, whose conversion curves have not been shown in Figure 5.5 for simplicity. Therefore, in TAPO-5 catalysts, the absence of water greatly facilitates the adsorption of the other more hydrophobic reactants, with a low natural tendency to diffuse through the hydrophilic framework channels and even lower in the presence of water.

### 5.3. STUDY OF THE CATALYTIC ACTIVITY

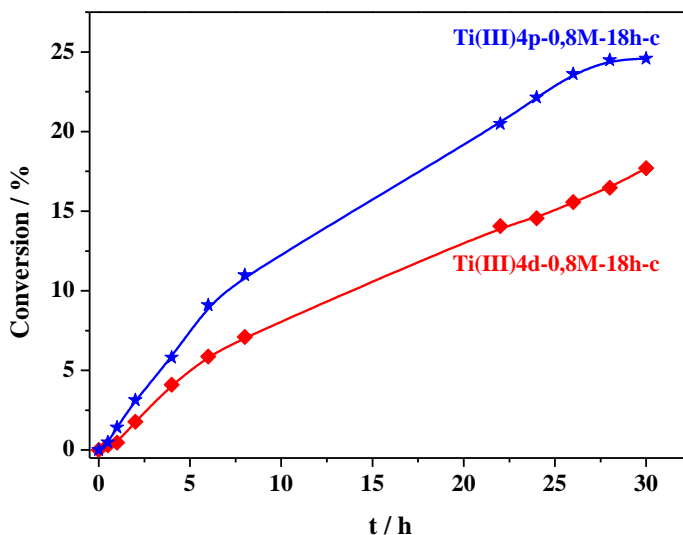
---

In accordance with the results described above about the important role played by water in the catalytic activity of TAPO materials, these were tested in the oxidation of cyclohexene with  $\text{H}_2\text{O}_2$  under anhydrous conditions as described in the section 3.5.2 of the experimental in Chapter 3 of this thesis. Therefore, the catalytic tests were designed to adequate the reaction conditions to the hydrophilic nature of the TAPO catalysts.

#### 5.3.1. Effect of the Ti(III) source and the structure directing agent

##### *Ti(III) source*

In the present section, the catalytic activity of different Ti(III)APO-5 catalysts prepared with different Ti(III) sources is explored. Calcined Ti(III)APO-5 catalysts synthesized under identical crystallization conditions but using different  $\text{TiCl}_3$  sources in the preparation of the synthesis gel, that is Ti(III)4d-0,8M-18h-c and Ti(III)4p-0,8M-18h-c, show very different activity, the latter being more active as it is observed in Figure 5.6. The Ti content is very similar in both samples as shown in Table 5.1, as well as the crystal size. However, the second contribution in the diffuse reflectance UV (DRUV) spectrum is higher for the latter (Figure 4.16 in Chapter 4). According to either traditional [11, 12] or recent [13, 14] interpretations given to the contribution at 275 nm in the DRUV spectra (Chapter 4, section 4.3.2), and assuming that Ti centers forming part of Ti–O–Ti bonds possess lower catalytic activity [15], the catalytic activity shown by these two samples was a priori unexpected.



**Figure 5.6.** Cyclohexene conversion over Ti(III)APO-5 catalysts synthesized with different Ti(III) sources: Ti(III)4d-0,8M-18h-c (red diamonds) prepared with  $\text{TiCl}_3$  in hydrochloric acid solution and Ti(III)4p-0,8M-18h-c (blue stars) prepared with powder  $\text{TiCl}_3$ .

Moreover, it must be noted that the only difference between both samples is the nature of the used  $\text{TiCl}_3$  source. The  $\text{TiCl}_3$  in aqueous solution has a high and variable concentration of HCl, which differs in the range of 20–30 wt. % from one commercial batch to another, making difficult to control certain synthesis conditions such as  $\text{Cl}^-$  concentration or pH, which can affect the subsequent crystallization process. Despite the relatively long crystallization time used to obtain the sample Ti(III)4d-0,8M-18h-c, the lack of control over the synthesis conditions could affect its crystallinity and its textural properties. As it is shown in the Table 5.1, its micropore volume ( $0.091 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) is below the typical value of conventional Ti(IV)APO-5 [6], and also lower than the one of the sample Ti(III)4p-0,8M-18h-c ( $0.112 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). This may be attributed to a slightly lower crystallinity of the former, what is also evidenced in their XRD patterns. In other words, the use of powder  $\text{TiCl}_3$  is recommended instead of  $\text{TiCl}_3$  stabilized in HCl aqueous solution, as the former does not introduce any extra chemical species in the gel, does not need to alter the general gel composition to compensate/control the starting pH and, maybe as a consequence of the two previous reasons, generates materials in a much more reproducible way.

**Table 5.1.** Ti content, specific surface area and micropore volume results of interest for the discussion of the catalytic activity of the materials described in this section.

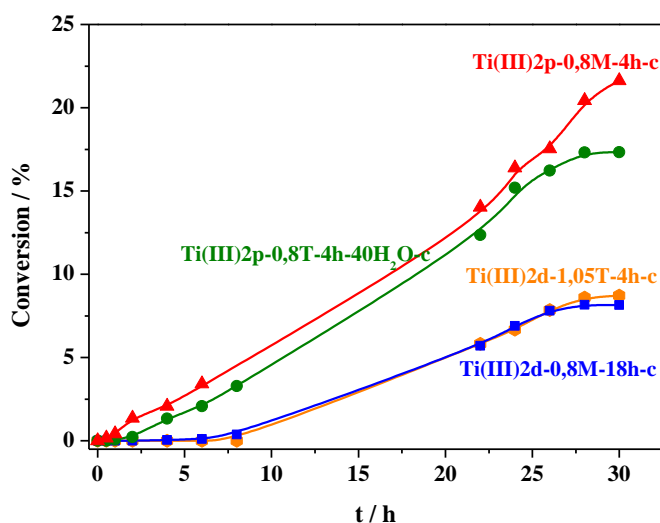
Catalyst	Ti source	SDA	Ti content <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Micropore volume / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Ti(III)4p-0,8M-18h-c	Powder	MCHA	0.033	302	0.112
Ti(III)4d-0,8M-18h-c	Solution	MCHA	0.031	284	0.091
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	Powder	MCHA	0.017	245	0.083
Ti(III)2p-0,8T-4h-40H <sub>2</sub> O-c	Powder	TEAOH	0.019	292	0.108
Ti(III)2d-0,8M-18h-c	Solution	MCHA	0.010	316	0.123
Ti(III)2d-1,05T-4h-c	Solution	TEAOH	0.012	273	0.102

<sup>a</sup> Ti content in the solid determined by ICP analysis, expressed considering that Ti+Al+P = 1, in such a way that composition correspond to the general formula TO<sub>2</sub>.

### **Structure directing agent**

On the other hand, the conversion curves plotted in Figure 5.7 allow the comparison of different samples prepared from the two TiCl<sub>3</sub> sources and with the two SDA employed for the crystallization of the AlPO-5 structure, MCHA and TEAOH. According to the results described above, the samples prepared with powder TiCl<sub>3</sub> as Ti(III) source show higher conversion rates than their homologues synthesized with TiCl<sub>3</sub> stabilized in HCl aqueous solution irrespective of the SDA nature. In this case, the textural properties of the last ones could not justify their lower catalytic activity, since they correspond to properly crystallized materials. However, it is important to notice that their DRUV spectra, described in section 4.3.2 of Chapter 4, show more significant differences when compared with their homologues prepared with powder TiCl<sub>3</sub> than the Ti-rich samples described above. According to those DRUV spectra, in spite of their slightly lower titanium content (Table 5.1), the main bands of the samples Ti(III)2d-0,8M-18h-c and Ti(III)2d-1,05T-4h-c are very broad, their maxima red shift more than 20 nm from those of the samples Ti(III)2p-0,8M-4h-c and Ti(III)2p-0,8T-40H<sub>2</sub>O-c, and the second contribution about 275 nm is substantially more intense. These features, therefore, suggest considerably different chemical environment of the titanium centers in the samples synthesized with the two TiCl<sub>3</sub> sources, resulting in the reduction of the catalytic performance of the samples prepared with TiCl<sub>3</sub> aqueous solution. In addition, conversion curves in Figure 5.7 show that the use of MCHA or TEAOH as SDA for the crystallization of the structure

does not have a noticeable effect on the incorporation of the active titanium centers. It is important to consider that the use of TEAOH in general lead to broader and red-shifted bands in the DRUV spectra of the as-made as well as of the calcined samples (Chapter 4, Figures 4.7, 4.8 and 4.15), but the selected samples for the study of their catalytic activity were those whose DRUV spectra were more similar to the ones of the samples prepared with MCHA. Consequently, those materials resulting from the synthesis gels having TEAOH as SDA are as active as the ones from MCHA-containing gels as long as they are prepared with the same  $\text{TiCl}_3$  source and obtained with similar titanium content in the solid (Table 5.1).

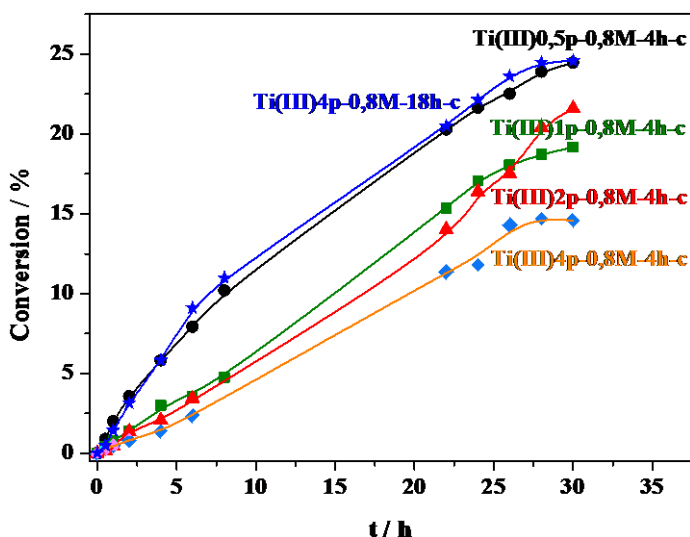


**Figure 5.7.** Cyclohexene conversion over Ti(III)APO-5 catalysts synthesized with different SDA and different Ti(III) sources. Ti(III)2d-0,8M-18h-c (blue squares) and Ti(III)2d-1,05T-4h-c (orange hexagons) prepared with  $\text{TiCl}_3$  in hydrochloric acid solution and MCHA and TEAOH as SDA, respectively. Ti(III)2p-0,8M-18h-c (red triangles) and Ti(III)2p-0,8T-4h-40H<sub>2</sub>O-c (green circles) prepared with powder  $\text{TiCl}_3$  and MCHA and TEAOH as SDA, respectively.

### 5.3.2. Effect of the Ti(III) content

The catalytic activity of the Ti(III)APO-5 samples with different titanium content has been also studied in the oxidation of cyclohexene with  $\text{H}_2\text{O}_2$  under anhydrous reaction conditions. Figure 5.8 shows the cyclohexene conversion, determined as the sum of the detected products, along the reaction time over different

Ti(III)APO-5 catalysts prepared from powder  $\text{TiCl}_3$ . The sample with the lowest titanium content, Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c, together with the sample Ti(III)4p-0,8M-18h-c, gave the highest conversions of the olefin. However, the titanium content of the latter is ten times higher than the one of the former (Table 5.2), so the intrinsic activity per Ti center, that is, the turnover number (TON), is markedly different (Figure 5.9A and B).



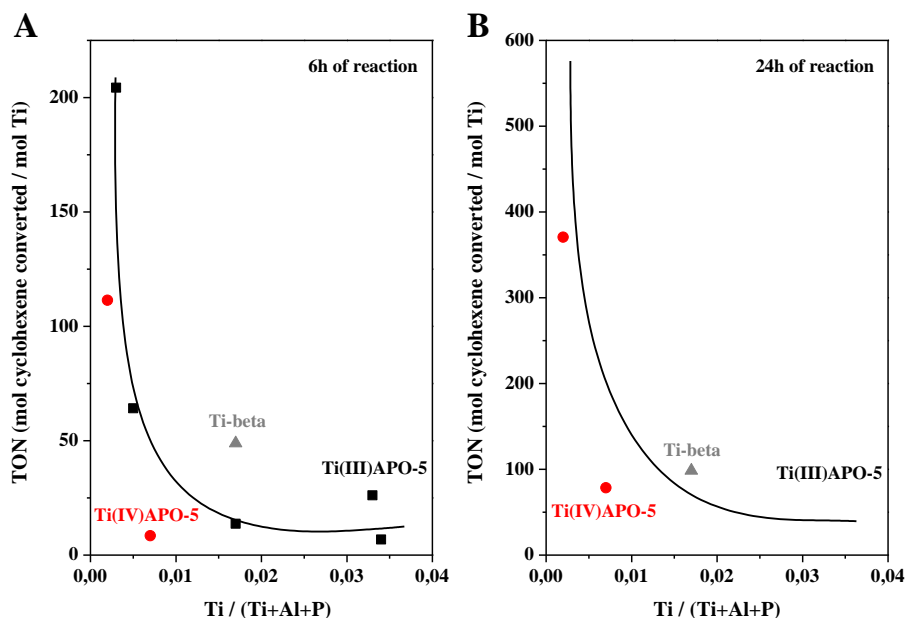
**Figure 5.8.** Evolution of cyclohexene conversion along the reaction time over Ti(III)APO-5 catalysts prepared with powder  $\text{TiCl}_3$  and different titanium content: Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c (black circles), Ti(III)1p-0,8M-4h-c (green squares), Ti(III)2p-0,8M-4h-c (red triangles), Ti(III)4p-0,8M-4h-c (orange diamonds) and Ti(III)4p-0,8M-18h-c (blue stars).

**Table 5.2.** Ti content, specific surface area and micropore volume of interest for the discussion of the catalytic activity of Ti(III)APO-5 materials with different Ti content. Results of the Ti-beta zeolite are also shown.

Catalyst	Ti content <sup>a</sup>	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	Micropore volume / $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c	0.003	336	0.115
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	0.005	317	0.111
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	0.017	245	0.083
Ti(III)4p-0,8M-4h-c	0.034	207	0.065
Ti(III)4p-0,8M-18h-c	0.033	302	0.112
Tibeta-Ti(IV)4-c	0.017	529	0.212

<sup>a</sup> Ti content in the solid determined by ICP analysis, expressed considering that the sum of tetrahedral atoms (Ti, Al and P) is one, in such a way that composition correspond to the general formula  $\text{TO}_2$ .

After 6 h of reaction, an inverse correlation, with almost exponential decay, between the turnover numbers and the titanium content in the Ti(III)APO-5 samples (squares in Figure 5.9A) is observed. This result is in good agreement with the DRUV spectra of this series of samples (Chapter 4, Figure 4.17) as regards the shift to higher wavelength of the maximum of the charge transfer band and the increase of the contribution of the signal at ca. 275 nm with the Ti content, probably due to the presence of Ti–O–Ti pairs [13, 14]. Taking these aspects into account, it can be inferred that lower titanium content produces higher relative proportion of isolated titanium centers in the material, with a singular environment within the framework that makes the catalysts very active in the oxidation reaction of cyclohexene. According to the possible titanium incorporation mechanisms proposed from the discussion of DRUV-vis, TGA and NMR results in section 4.3.1 of Chapter 4, the formation of Ti–O–Ti pairs would be scarce at lower titanium contents and a high proportion of the  $\text{Ti(OP)}_4$  environment would be more likely, since Ti(III) would replace Al(III). On the contrary, it was deduced that by rising the titanium content the probability of Ti–O–Ti units increased, what goes along with the features of the corresponding DRUV spectra.



**Figure 5.9.** Cyclohexene conversion per Ti center (TON) in Ti(III)APO-5 (black squares) and Ti(IV)APO-5 (red circles) samples with different titanium content and Ti-beta (grey triangle), after 6 h (A) and 24 h (B) of reaction.



On the other hand, there is an important difference in the conversion given by samples prepared with the same Ti(III) content in the gel but crystallized for 4 h (Ti(III)4p-0,8M-4h-c) and 18 h (Ti(III)4p-0,8M-18h-c). Since this cannot be attributed to either different titanium content in the final catalysts (Table 5.2) or an important effect of crystal size, the lower catalytic activity of the sample Ti(III)4p-0,8M-4h-c should be due to its lower crystallinity, as could be deduced from its X-ray diffraction pattern and its textural properties described in Chapter 4 of this thesis and summarized in Table 5.2. Considering the DRUV spectra (Chapter 4, section 4.3.2), it would be expected just the opposite result according to the intensity of the band at ca. 280 nm, which is higher for the sample crystallized for 18 h. Therefore, the low crystallinity and accordingly the low surface area and micropore volume of the sample Ti(III)4p-0,8M-4h-c (Table 5.2) seem to have a more important effect on the overall activity than its higher content of the more active isolated Ti species suggested by the DRUV spectra. A similar result has been described above when the samples prepared with the two  $\text{TiCl}_3$  sources are compared (Figure 5.6). The fact that samples of high crystallinity are more active than similar ones with lower crystallinity indicates that the catalytically active part of the samples is the crystalline one.

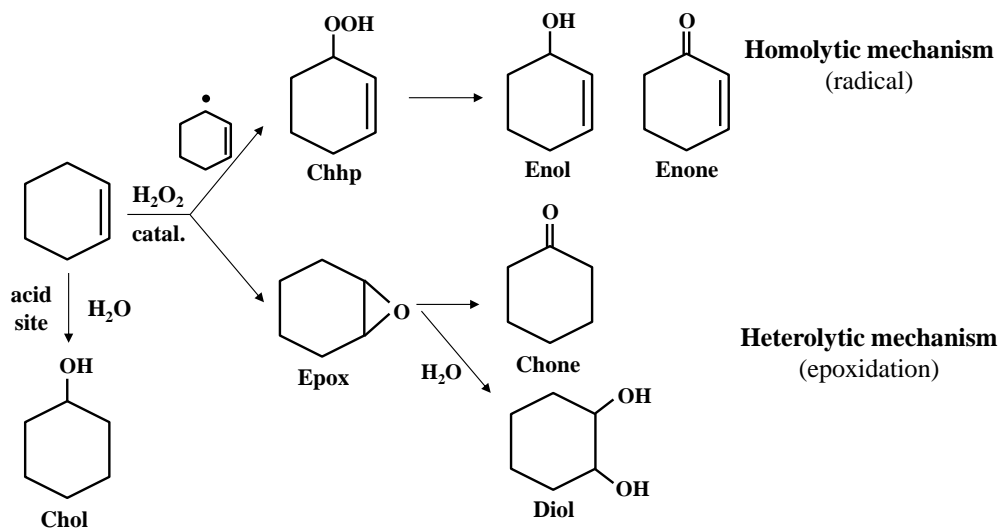
After 24 h of reaction, the pattern of TON evolution with the titanium content (Figure 5.9B) is similar to that found after 6 h of reaction (Figure 5.9A), although, obviously, absolute values of TON increased from 6 h to 24 h. The comparison of catalytic activity per Ti center of the Ti-richest Ti(III)APO-5 samples shows that TON values are substantially affected by the crystallization time, resulting the sample prepared at shorter time (and not fully crystallized) with lower TON values, as expected according to the above discussion.

Figure 5.9 also displays Ti-beta TON values at both reaction times (grey triangles) corresponding to the conversion curve shown in Figure 5.5 under anhydrous reaction conditions (grey line and open triangles). Compared with the Ti(III)APO-5 material of similar content (Table 5.2), TON value of Ti-beta zeolite is higher. This difference is in good agreement with what could be expected from its marked narrower UV band, indicative of mostly isolated Ti centers in the silica framework, and its more favorable textural properties than any of the Ti(III)APO-5 materials (Table 5.2) for the diffusion of reactants and products, having considerably higher specific surface area and micropore volume, due to its three-dimensional network in contrast with the one-dimensional AFI-type materials. Consequently, the TON

increase of the corresponding Ti(III)APO-5 material (Ti(III)2p-0,8M-4h-c) observed at longer reaction time is proportionally more significant than that of the Ti-beta zeolite. In other words, Ti(III)APO-5 materials need more time to reach values comparable to those of the zeolite Ti-beta.

### **Reaction selectivity**

Cyclohexene oxidation can take place through two different mechanisms [16-19] detailed in Figure 5.10: (i) a homolytic one involving radical species, which gives rise to the allylic oxidation products and keeps intact the double bond, and (ii) a heterolytic mechanism implying the oxidation of the double bond to give the epoxide as either final product or intermediate of others formed by the epoxide ring aperture. It is well-known [3, 15] that the latter mechanism is directed by Ti-containing zeolitic catalysts while, the former has been described as secondary reaction in several works using Ti-mesoporous materials [16-19], and the Ti-MOR zeolite [20].



**Figure 5.10.** Reaction routes in the oxidation of cyclohexene according to the possible mechanisms of O–O bond breaking in the  $\text{H}_2\text{O}_2$  molecule. Each product is identified with the abbreviation used in Table 5.3.

Tables 5.3 and 5.4 summarizes the total conversion results, the yields corresponding to both reaction routes and the selectivity to the allylic oxidation one, and the product selectivity obtained for the Ti(III)APO-5 materials at the end of the

reaction, after 30 h. Selectivity to the reaction products are quite similar for all these catalysts, the most abundant product being 2-cyclohexenyl hydroperoxide. Other side-products such as 2-cyclohexen-1-ol and 2-cyclohexen-1-one are also detected, surely coming from the hydroperoxide [21, 22]. Cyclohexanol, as product of hydration of cyclohexene, and sometimes 1,2-cyclohexanediol, formed from the epoxide, are also detected at limited or negligible extent, unlikely the formed products when Ti-beta zeolite is the catalyst. In this case, the epoxide is the highest selective product, according to the results in Table 5.3, and 2-cyclohexanediol is produced in greater amount. All tested catalysts certify the preference of TAPO-5 to favor the reaction through the radical pathway, mostly leading to the allylic oxidation products, instead of those formed through the epoxidation of the double bond. These results could make Ti(III)APO-5 materials to become potential industrial catalysts for certain applications that require the activation of the allylic position without affecting the double bond.

**Table 5.3.** Total conversion yields to two possible reaction routes and selectivity to the allylic oxidation one in the oxidation of cyclohexene with  $H_2O_2$  under anhydrous conditions over Ti(III)APO-5 catalysts after 30 h of reaction. Results for the Ti-beta and a blank reaction under the same conditions are also shown.

Catalyst	Total conversion / % <sup>a</sup>	Reaction route <sup>b</sup>		S <sub>Allylic</sub> <sup>c</sup> / %
		Epoxidation / %	Allylic / %	
Blank <sup>d</sup>	4	1	3	71
Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c	24	4	20	83
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	19	3	16	82
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	22	3	19	86
Ti(III)4p-0,8M-4h-c	15	4	11	76
Ti(III)4p-0,8M-18h-c	24	2	22	90
Tibeta-Ti(IV)4-c	27	20	7	27

<sup>a</sup> Conversion calculated by the total addition of the yields of the resultant products.

<sup>b</sup> Sum of the yields of the products obtained through every reaction pathway.

<sup>c</sup> Selectivity to the products formed through the allylic oxidation route.

<sup>d</sup> Blank reaction performed in the absence of any catalyst.

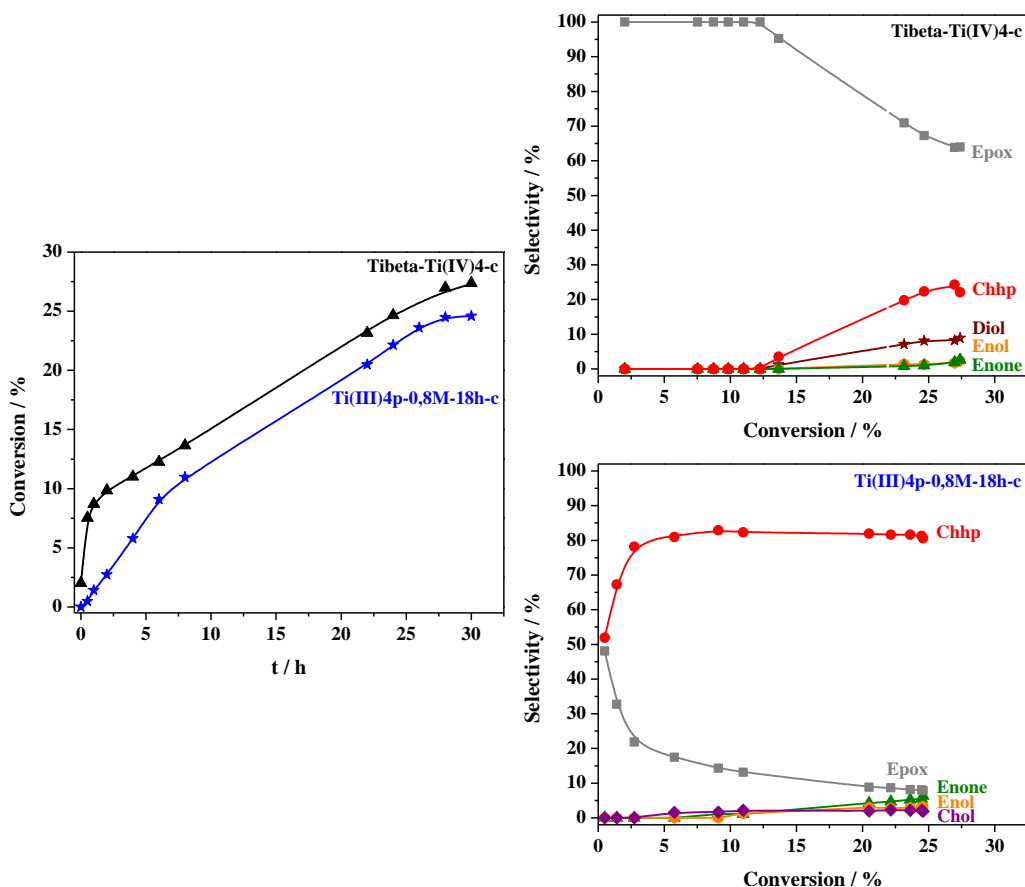
**Table 5.4.** Products selectivity in the oxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under anhydrous conditions over Ti(III)APO-5 catalysts after 30 h of reaction. Results for the Ti-beta and a blank reaction under the same conditions are also shown.

Catalyst	Selectivity <sup>a</sup> / %					
	Epox	Chol	Diol	Enol	Enone	Chhp
Blank <sup>b</sup>	18	11	-	-	3	68
Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c	14	2	1	3	5	75
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	16	2	-	3	7	72
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	12	2	-	5	11	70
Ti(III)4p-0,8M-4h-c	14	7	3	7	12	57
Ti(III)4p-0,8M-18h-c	8	2	-	3	6	81
Tibeta-Ti(IV)4-c	64	-	9	2	3	22

<sup>a</sup> Epox, cyclohexene oxide; Chol, cyclohexanol; Diol, 1,2-cyclohexanediol; Enol, 2-cyclohexen-1-ol; Enone, 2-cyclohexen-1-one; Chhp, 2-cyclohexenyl hydroperoxide.

<sup>b</sup> Blank reaction performed in the absence of any catalyst.

For a more accurate analysis of the different selectivity shown by the Ti-beta zeolite and the Ti(III)APO-5 materials, one of these was selected to compare with the former. Figure 5.11 (left) shows the conversion curves obtained under anhydrous reaction conditions of the zeolite and the catalyst Ti(III)4p-0,8M-18h-c, as one of the Ti(III)APO-5 materials that show higher conversion of cyclohexene. Although during the first hours of the reaction Ti-beta zeolite is clearly better catalyst in terms of conversion, at longer reaction times the Ti(III)APO-5 catalyst almost reaches the zeolite conversion values. The products selectivity to conversion is also plotted in Figure 5.11 (right) for both catalysts, Tibeta-Ti(IV)4-c (up) and Ti(III)4p-0,8M-18h-c (down). It is interesting that at low conversion rates, below 12 %, the Ti-beta runs the reaction with 100 % of selectivity through the epoxidation of the double bond, as it has been extensively described [3, 23, 24], given rise to the only formation of the cyclohexene epoxide. At conversion values higher than 12 % the selectivity to this product drops by the formation of 1,2-cyclohexanediol, due to the aperture of the oxirane ring, and mainly by the formation of the allylic oxidation product 2-cyclohexenyl hydroperoxide. On the contrary, when the reaction is performed over the catalysts Ti(III)4p-0,8M-18h-c, the latter is obtained with around 80 % of selectivity from less than 5 % of conversion and it is constant until the end of the reaction. This product selectivity follows and inverse correlation with that of the epoxide.



**Figure 5.11.** Cyclohexene conversion under anhydrous reaction conditions (left), and yields to every reaction route and the product 2-cyclohexenyl hydroperoxide (right) over the Ti(III)APO-5 sample Ti(III)4p-0,8M-18h-c and the zeolite Ti-beta (Tibeta-Ti(IV)4-c).

To discard the possibility of titanium leaching from the heterogeneous catalysts is taken place, X-ray fluorescence analysis were carried out in the final reaction mixtures, and no traces of titanium were detected at all. The only exception was the analyzed mixture resultant from the reaction over the Tibeta-Ti(IV)4-c material, where a concentration of 0.035 ppm of titanium was detected. This result would reject the possible formation of 2-cyclohexenyl hydroperoxide in the homogeneous phase, since Ti-beta was, indeed, the least selective catalyst to this product.

### 5.3.3. Influence of the oxidation state of the titanium source

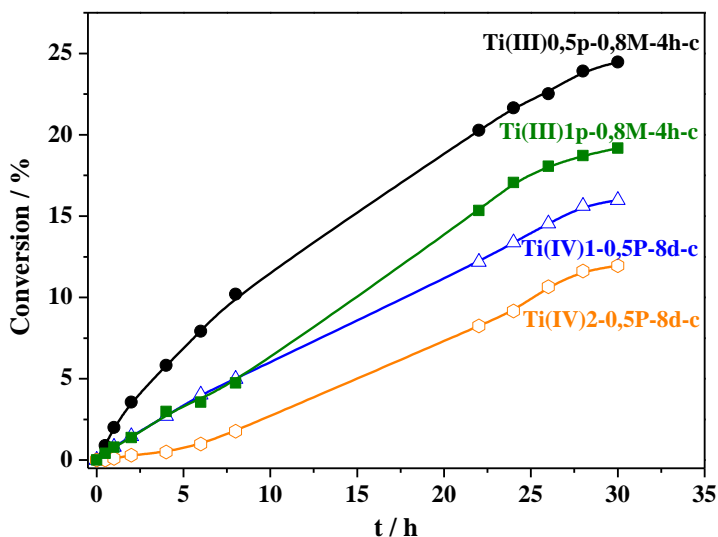
This section focuses on an extensive comparison of the catalytic behavior of Ti(III)APO-5 and conventional Ti(IV)APO-5 materials with different titanium content. The latter were prepared as described in the bibliography [6, 7] and in the section 3.2.5 of the experimental of this thesis. The effectiveness of titanium incorporation is lower when a Ti(IV) source is used to prepare the synthesis gel, according to the ICP chemical analyses discussed in the section 4.3.1 of Chapter 4. Therefore, the characterization results were compared between materials with similar titanium content in the solid rather than in the initial gels. Consequently, the conversion of cyclohexene shown by samples Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c and Ti(III)1p-0,8M-4h-c is compared with this of Ti(IV)1-0,5P-8d-c and Ti(IV)2-0,5P-8d-c, respectively, whose titanium contents are collected in Table 5.5.

**Table 5.5.** Ti content, specific surface area and micropore volume of the Ti(III)APO-5 and Ti(IV)APO-5 materials whose catalytic activity is compared.

Catalyst	Ti content <sup>a</sup>	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Micropore volume / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c	0.003	336	0.115
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	0.005	317	0.111
Ti(IV)1-0,5P-4h-c	0.002	323	0.114
Ti(IV)2-0,5P-4h-c	0.007	343	0.127

<sup>a</sup> Ti content in the solid determined by ICP analysis, expressed considering that  $\text{Ti}+\text{Al}+\text{P}=1$ , in such a way that composition corresponds to the general formula  $\text{TO}_2$ .

Regardless of the titanium content, Ti(III)APO-5 catalysts (full symbols in Figure 5.12) are always more active than the conventional Ti(IV)APO-5 (open symbols in Figure 5.12), at any tested reaction time. Hence, the catalytic activity per titanium center drops in Ti(IV)APO-5 catalysts (red circles in Figure 5.9). On the contrary, no significant differences in the selectivity to the different reaction products were observed (Tables 5.6 and 5.7). Thus, the most abundant product obtained with Ti(III)APO-5 materials, 2-cyclohexenyl hydroperoxide, is also the one with the highest selectivity for both Ti(IV)APO-5 catalysts.



**Figure 5.12.** Cyclohexene conversion catalyzed by Ti(III)APO-5 samples (full symbols): Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c (black circles) and Ti(III)1p-0,8M-4h-c (green squares), and Ti(IV)APO-5 materials (empty symbols): Ti(IV)1-0,5TP-8d-c (blue triangles) and Ti(IV)2-0,5TP-8d-c (orange hexagons).

**Table 5.6.** Conversion, yield to two possible reaction routes and selectivity to the allylic oxidation one in the oxidation of cyclohexene with  $\text{H}_2\text{O}_2$  under anhydrous conditions over Ti(III)APO-5 and the conventional Ti(IV)APO-5 catalysts with similar Ti content after 30 h of reaction.

Catalyst	Total conversion <sup>a</sup> / %	Reaction route <sup>b</sup>		S <sub>Allylic</sub> <sup>c</sup> / %
		Epoxidation / %	Allylic / %	
Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c	24	4	20	83
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	19	3	16	82
Ti(IV)1-0,5TP-8d-c	16	4	12	74
Ti(IV)2-0,5TP-8d-c	12	2	10	81

<sup>a</sup> Conversion calculated by the total addition of the yields of the resultant products.

<sup>b</sup> Sum of the yields of the products obtained through every reaction pathway.

**Table 5.7.** Products selectivity in the oxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under anhydrous conditions over Ti(III)APO-5 and the conventional Ti(IV)APO-5 catalysts with similar Ti content after 30 h of reaction.

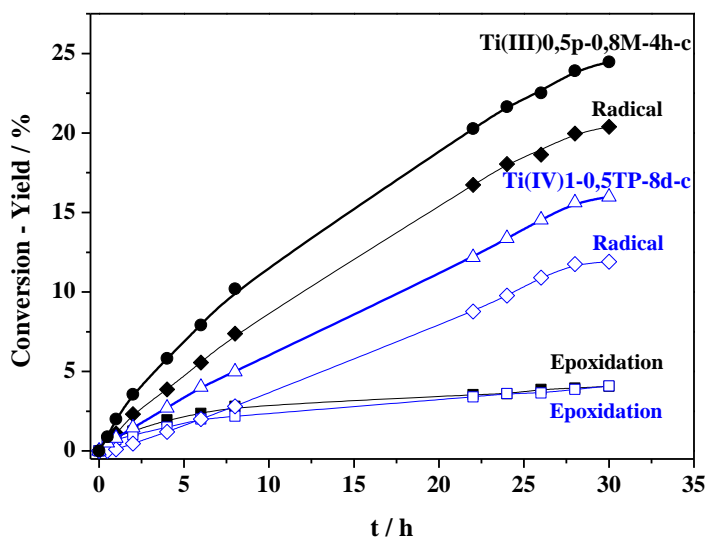
Catalyst	Selectivity <sup>a</sup> / %					
	Epox	Chol	Diol	Enol	Enone	Chhp
Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c	14	2	1	3	5	75
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	16	2	-	3	7	72
Ti(IV)1-0,5TP-8d-c	21	5	-	3	2	69
Ti(IV)2-0,5TP-8d-c	18	1	-	1	4	76

<sup>a</sup> Epox, cyclohexene oxide; Chol, cyclohexanol; Diol, 1,2-cyclohexanediol; Enol, 2-cyclohexen-1-ol; Enone, 2-cyclohexen-1-one; Chhp, 2-cyclohexenyl hydroperoxide.

Although Table 5.6 breaks down the conversion into the selectivity to different products for the TAPO-5 catalysts studied after 30 h of reaction, a valid comparison of selectivity between different samples requires referring it to the conversion rather than the reaction time. However, the here addressed reaction is unusual as two different reaction mechanisms coexist and they are taking place almost in consecutive sequence rather than in parallel. Due to the considerably different conversion performed by Ti(III)APO-5 and Ti(IV)APO-5 materials, in Figure 5.13 the conversion and the yield to each reaction route, as the sum of the corresponding products formed, along the reaction time over the Ti(III)APO-5 and Ti(IV)APO-5 materials with the lowest and similar Ti content, are compared. Besides the already commented higher conversion of the Ti(III)APO-5 sample, both catalysts have similar behavior in terms of selectivity. Thus, at long reaction times, in both cases the allylic oxidation pathway ends up dominating over the epoxidation one, which however competes with the former at short times. It means that the selectivity to allylic oxidized products, mainly 2-cyclohexenyl hydroperoxide (Table 5.7), simply increases by prolonging the reaction time. Curves in Figure 5.13 indicate a different kinetic trend of both mechanisms, since the epoxidation products yield curve is a kind of horizontal asymptote whereas that of the allylic oxidation route follows a quasi linear tendency with time. Moreover, a detailed analysis of the difference in selectivity between both samples shows that, for this low Ti content, Ti(III)APO-5 is not only more active than Ti(IV)APO-5 but it is also more selective to the products obtained through the allylic oxidation (83 and 74 %, respectively, after 30 h, Table 5.6), what makes Ti(III)APO-5 materials much more promising candidates as TAPO-based



heterogeneous catalysts alternative to Ti-zeolites in the oxidation of cyclohexene with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , providing that the allylic oxidation is desired.



**Figure 5.13.** Conversion (thick lines) and sum of the yield of products (thin lines) formed through allylic oxidation (diamonds) and epoxidation (squares) routes of samples with the lowest Ti content. Ti(III)APO-5 (black lines and full symbols): Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c; Ti(IV)APO-5 (blue lines and empty symbols): Ti(IV)1-0,5P-8d-c.

Given that the different catalytic activity shown by Ti(III)APO-5 and Ti(IV)APO-5 cannot be assigned to either a drastic difference in crystal size or their textural properties (Table 5.5), it could be attributed to the distinct mechanism of Ti incorporation imposed by the use of Ti sources with different titanium oxidation state. Some consequences of the different oxidation state of the titanium ions incorporated in the  $\text{AlPO}_4$  framework were already noticed in the DRUV spectra shown in the section 4.3.2 of Chapter 4. The spectra of calcined samples Ti(III)0,5p-0,8M-4h-c and Ti(III)1p-0,8M-4h-c presented narrower bands at lower wavelength and less intense contribution at *ca.* 275 nm than the corresponding Ti(IV)APO-5 materials. These catalytic and spectroscopic features of both Ti(III)APO-5 and Ti(IV)APO-5 materials strongly evidence some differences in titanium environment, suggesting the presence of centers with higher intrinsic activity in the Ti(III)APO-5 material. Admitting that titanium occupying aluminum sites are the centers with the most relevant redox potential [13, 14], the higher conversion performed by the samples Ti(III)APO-5 should imply a higher amount of titanium in that coordination environment within the

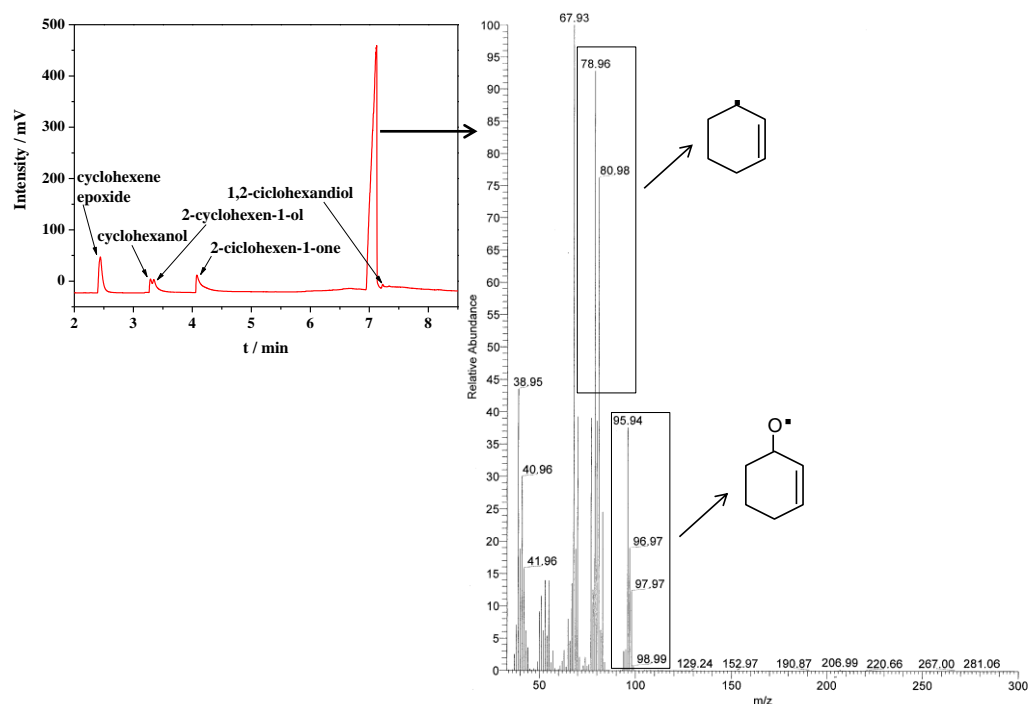
AlPO<sub>4</sub> framework. In principle, that goal can be only achieved by the incorporation of the metal in a lower oxidation state, as Ti(III), in the synthesis gel.

#### 5.3.4. Identification of the product 2-cyclohexenyl hydroperoxide

So far, the scarce number of publications focused on the catalytic activity of TAPOs in the oxidation of cyclohexene, have only described the formation of products through heterolytic mechanism, that is, epoxide and products arisen from the epoxide aperture [25-28]. Therefore, allylic oxidation over these Ti-doped AlPO<sub>4</sub>-based catalysts is described for the first time in this work. Not only that, the allylic mechanism widely dominates over epoxidation processes under the experimental reaction conditions used in this study. Because of the commercial unavailability of the main product, 2-cyclohexenyl hydroperoxide, it is pertinent to describe its identification through some spectroscopic and mass spectrometric techniques.

##### 5.3.4.1. Identification by GC-MS analysis

Figure 5.14 shows the mass spectrum of the most abundant product, detected as the main peak by gas-chromatography, formed in presence of the different Ti(III)APO-5 catalysts after 30 h of reaction. The spectrum was registered in a GC/MS equipment, so all the detected peaks, separated from the rest of the mixture by GC, should be attributed to a single chemical product. The mass spectrometer software was not able to identify this product through its mass spectrometry library. However, the presence of two relatively mass-specific peaks located at  $m/z$  of ranges 79-81 and 96-97 suggest that the product must conserve the double bond characterizing the cyclohexene ring ( $m/z$  of 81) and that this cyclohexene ring has been somehow oxidized ( $m/z$  of 97). In other words, this product is probably a cyclohexene derivative oxidized through its allylic position. However, it is neither 2-cyclohexen-1-ol nor 2-cyclohexen-1-one, whose presences were identified by both their particular GC retention times and their mass spectra matching with the mass library.

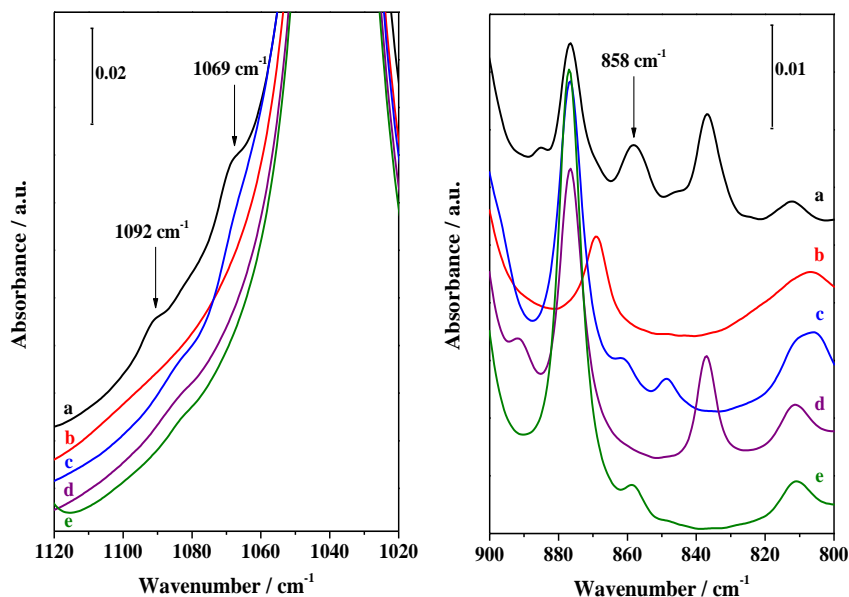


**Figure 5.14.** Gas chromatography analysis in the interval when products are detected (left) and mass spectrum (right) of the major product formed in the oxidation of cyclohexene over the TAPO-5 catalysts studied.

#### 5.3.4.2. Identification by ATR-FTIR spectroscopy

Figure 5.15 shows the 1020-1120 and 800-900  $\text{cm}^{-1}$  ATR-FTIR spectrum regions of the same sample analyzed by GC/MS in comparison with the same region of the spectra of different samples prepared to simulate that reaction mixture in absence of the unknown product, but containing the detected and identified organic products by GC/MS and/or  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The most distinct features of the reaction sample are the bands found at 858, 1069 and 1092  $\text{cm}^{-1}$ , which are marked in Figure 5.15. The band at 858  $\text{cm}^{-1}$  could correspond to the O–O stretching mode. By comparing it with that of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (869  $\text{cm}^{-1}$ ) in spectrum *b*, an attribution to the peroxide group seems to be reasonable but, at the same time, is enough different (10  $\text{cm}^{-1}$ ) to the O–O stretching mode found in  $\text{H}_2\text{O}_2$ . By the way, that band of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is also detected in the spectrum *a* as a shoulder of the most intense band centered at *ca.* 876  $\text{cm}^{-1}$ . Therefore, the presence of organic peroxide in the unknown product can be proposed. Supporting

that assignment, two weak bands at ca. 1068 and 1092  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.14 left), basically absent in the spectra *b-e*, could be attributed to the C–O–O stretching modes of an organic peroxide. The presence of doublets of this mode in organic peroxides is common.



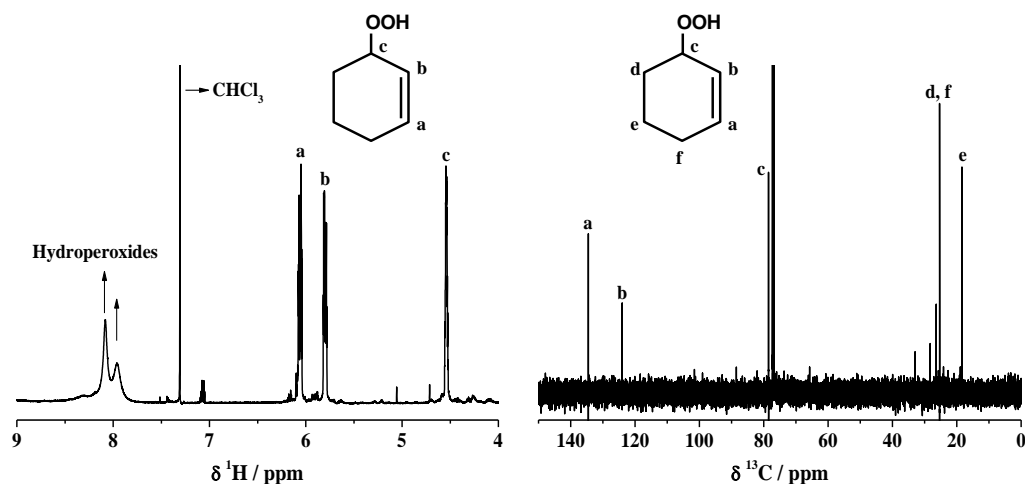
**Figure 5.15.** 1020-1120 (left) and 800-900 (right)  $\text{cm}^{-1}$  regions of the ATR-FTIR spectra of (a) the reaction sample of cyclohexene oxidation with anhydrous  $\text{H}_2\text{O}_2$  in acetonitrile after 30 h of reaction; (b) an acetonitrile and  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution (71 mg of 30 wt. %  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueous solution per g of acetonitrile) after seven water extraction cycles in a Soxhlet containing zeolite 3A (spectrum *e* of Figure 5.2); (c) a solution of cyclohexene, toluene and 2-cyclohexen-1-ol in acetonitrile; (d) a solution of cyclohexene, toluene and cyclohexene epoxide in acetonitrile; (e) a solution of cyclohexene, toluene and 2-cyclohexen-1-one in acetonitrile.

### 5.3.4.3. Identification by $^1\text{H}$ and $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopies

The definitive identification of this product was carried out by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, using a 500-MHz NMR Bruker DRX-500 equipment. Due to the low concentration of this product in the global mixture, a mild treatment was carried out in order to enrich the mixture in this product. Taking advantage of the higher volatility of the main components of the mixture, acetonitrile and the unreacted cyclohexene, the filtered mixture was concentrated in a rotary evaporator at room

temperature. Once the removal of acetonitrile and cyclohexene and the enrichment of the unknown product were certified by GC, the remaining sample was dissolved in deuterated chloroform and its corresponding  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were registered. GC verified the presence of the unknown product by the appearance of its peak at the same retention time and with the same shape, but now being the most abundant product in the mixture, after removing the solvent and the unreacted cyclohexene. Cyclohexene epoxide and the allylic products 2-cyclohexen-1-ol and 2-cyclohexen-1-one were still present in the mixture. It suggests that the severe increase of concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , which should be also present in the mixture, did not affect the nature of the remaining products.

Figure 5.16 show the  $^1\text{H}$  (left) and  $^{13}\text{C}$  (right) NMR spectra regions that resulted more relevant in the identification of the unknown product. In the case of the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, the region containing a higher amount of  $^1\text{H}$  signals was the 0-2.5 ppm one (not shown), but these signals were unspecific and excessively overlapped to some signals belonging to the impurities (cyclohexene epoxide, 2-cyclohexen-1-ol and 2-cyclohexen-1-one). In the region shown in Figure 5.16 left, the low-intense  $^1\text{H}$  peaks were not considered since their origin must be due to the above-commented impurities accompanying the unknown product. This Figure confirms the presence of two hydroperoxide groups according to the two signals detected around 8 ppm, presumably one belonging to the remaining  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the other one to the unknown product, in good agreement with the ATR-FTIR spectroscopy results. Since the  $^1\text{H}$  chemical shift of hydroperoxides is highly dependent on their concentration and on the solvent nature [29], a priori it is unsafe to identify each signal with each product. The signals at 6.05 (signal *a*) and 5.80 ppm (signal *b*) could be due to the double bond within a cyclohexene ring affected by the presence of an electron-donor functional group in allylic position, what is in good agreement with GC/MS interpretation. The peak at 4.54 ppm (signal *c*) could correspond to the CH group that would belong to the cyclohexene ring, being allylic to the double bond and linked to the hydroperoxide group. Therefore, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum supports the interpretation so far given to GC/MS and ATR-FTIR results, and strongly suggests that the most probable nature of the unknown product is 2-cyclohexenyl hydroperoxide, whose structure is also shown in Figure 5.15. Both the multiplicity of the NMR signals *a*, *b* and *c* (not shown in detail) and their intensity match with the proposed chemical substance.



**Figure 5.16.**  $^1\text{H}$  (left) and  $^{13}\text{C}$  (right) NMR spectrum of the reaction sample of the oxidation of cyclohexene with anhydrous  $\text{H}_2\text{O}_2$  in acetonitrile after 30 hours of reaction, previously concentrated in a rotary evaporator at room temperature. NMR spectra were registered over the residue dissolved in  $\text{CDCl}_3$ . The structure of the 2-cyclohexenyl hydroperoxide and proposed assignments of the signals are also shown.

Figure 5.16 (right) shows the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the analyzed reaction sample. The low sensitivity of the  $^{13}\text{C}$  becomes advantageous in that case, as the impurities are practically not detected. As expected, the intensity of 5-6 signals stands out the rest. These signals should correspond to the 6 C atoms forming the 2-cyclohexenyl hydroperoxide. Signals *a* and *b* are typical of two non-equivalent C atoms forming a double bond. Signal *c* is particularly specific of C linked to a peroxide group. The only doubt in the assignment came from the signal *e*, at 18 ppm, which appears at too high field according to the used  $^{13}\text{C}$  NMR predictor softwares.

However, any uncertainty about the identification of the product was dissipated by comparing the NMR results with the only reference found in which both  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts (but not the assignments) of the 2-cyclohexenyl hydroperoxide is reported [30]. Table 5.7 compares the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts given in reference [30] with these extracted from the spectra shown above. The agreement in  $^{13}\text{C}$  chemical shifts is excellent, confirming that the compound dominating into the reaction mixture is 2-cyclohexenyl hydroperoxide. Regarding the comparison of the  $^1\text{H}$  NMR spectra, the peaks of our sample at lowest chemical shift are overlapped with these of the impurities, but the agreement is also good in the rest

of the peaks, which are more specific to this particular compound. There is a systematic shift of the  $\delta$   $^1\text{H}$  values (of ca. 0.08 ppm) which must be due to a slightly shift in the reference. Moreover, the agreement is not only good for  $\delta$   $^1\text{H}$  values, but also for quantification and multiplicity of the signals.

**Table 5.7.**  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data for 2-cyclohexenyl hydroperoxide reported in the literature [30] compared with the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data extracted from the experimental spectra.

$\delta$ $^1\text{H}$ / ppm		$\delta$ $^{13}\text{C}$ / ppm	
Ref. [30] $\delta/\text{ppm}$ (nH, mult.) <sup>a</sup>	This work $\delta/\text{ppm}$ (nH, mult.) <sup>a</sup>	Ref. [30] $\delta/\text{ppm}$	This work $\delta/\text{ppm}$
1.56 (1H, m)	1.63 (overlapped)	18.40	18.38
1.72 (2H, m)	1.78 (overlapped)	25.32	25.33
1.87–2.12 (3H, complex)	1.96–2.17 (overlapped)	26.39	26.37
4.46 (1H, m)	4.54 (1H, m)	78.43	78.49
5.72 (1H, dm)	5.80 (1H, dm)	124.12	124.01
5.97 (1H, dm)	6.05 (1H, dm)	134.32	134.51
8.20 (1H, br)	8.08 (1H, br)		

<sup>a</sup> nH: relative number of protons by signals integration; mult.: multiplicity; m: multiplet; dm: double multiplets; br: broad.

## BIBLIOGRAPHY

- [1] P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, Active sites and reactive intermediates in titanium silicate molecular sieves, *Adv. Catal.* 48 (2004) 1-169.
- [2] A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, Activity of Ti-Beta catalyst for the selective oxidation of alkenes and alkanes, *J. Catal.* 145 (1994) 151-158.
- [3] J.C. Torres, D. Cardoso, R. Pereira, The influence of Si/Al and Si/Ti molar ratios of different [Ti, Al]-beta catalysts in the partial oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide, *Microporous Mesoporous Mater.* 136 (2010) 97-105.
- [4] M.A. Camblor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, Synthesis and catalytic activity of aluminium-free zeolite Ti-beta oxidation catalysts, *Chem. Commun.* (1996) 1339-1340.
- [5] A. Corma, M. Domine, J.A. Gaona, J.L. Jorda, M.T. Navarro, F. Rey, J. Pérez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L.T. Nemeth, Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41, *Chem. Commun.* (1998) 2211-2212.

- [6] M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, A comparative study of titanium-containing aluminophosphate molecular sieves TAPO-5, TAPO-11 and TAPO-36, en: S.K.I. Hakze Chon, U. Young Sun (Eds.), *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, Vol. 105, pp. 1013-1020.
- [7] A.M. Prakash, L. Kevan, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium in titanium aluminophosphate molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 831-837.
- [8] T. Blasco, M.A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, Unseeded synthesis of Al-free Ti- $\beta$  zeolite in fluoride medium: a hydrophobic selective oxidation catalyst, *Chem. Commun.* (1996) 2367-2368.
- [9] K. Lin, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, P.P. Pescarmona, Titanosilicate Beads with Hierarchical Porosity: Synthesis and Application as Epoxidation Catalysts, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13509-13518.
- [10] C. Marchal, A. Tuel, Y.B. Taârit, Selective Oxidation of Substituted Aromatics Using Different Peroxides, en: J.B.J.B.C.B.D.D.G.P. M. Guisnet, C. Montassier (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1993, Vol. Volume 78, pp. 447-454.
- [11] E. Gianotti, A. Frache, S. Coluccia, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, L. Marchese, The identity of titanium centres in microporous aluminophosphates compared with Ti-MCM-41 mesoporous catalyst and titanosilsesquioxane dimer molecular complex: a spectroscopy study, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204-205 (2003) 483-489.
- [12] S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini, G. Vlaic, XAFS study of Ti-Silicalite: Structure of framework Ti(IV) in the presence and absence of reactive molecules ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) and comparison with ultraviolet-visible and IR results, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4125-4132.
- [13] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, M. Chiesa, G. Berlier, S. Van Doorslaer, Elucidating the nature and reactivity of Ti ions incorporated in the framework of AlPO-5 molecular sieves. New evidence from  $^{31}P$  HYSCORE spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7340-7343.
- [14] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, G. Berlier, M. Chiesa,  $NH_3$  and  $O_2$  interaction with tetrahedral  $Ti^{3+}$  ions isomorphously substituted in the framework of TiAlPO-5. A combined pulse EPR, pulse ENDOR, UV-Vis and FT-IR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 987-995.
- [15] B. Notari, Synthesis and catalytic properties of titanium containing zeolites, en: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innovation in zeolite materials science*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1988, Vol. 37, pp. 413-425.
- [16] R.R. Sever, R. Alcalá, J.A. Dumesic, T.W. Root, Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 53-67.
- [17] J. Vernimmen, M. Guidotti, J. Silvestre-Albero, E.O. Jardim, M. Mertens, O.I. Lebedev, G. van Tendeloo, R. Psaro, F. Rodríguez-Reinoso, V. Meynen, P. Cool, Immersion calorimetry as a tool to evaluate the catalytic performance of



- titanosilicate materials in the epoxidation of cyclohexene, *Langmuir* 27 (2011) 3618-3625.
- [18] E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier, J. Kervennal, Synthesis, characterization, and activity in the epoxidation of cyclohexene with aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  of catalysts prepared by reaction of  $\text{TiF}_4$  with silica, *J. Catal.* 175 (1998) 93-107.
- [19] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, Effect of the reaction conditions on the epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by silica-supported titanium derivatives, *J. Catal.* 204 (2001) 146-156.
- [20] R. Fernández, D. Cardoso, Synthesis and properties of Ti-MOR molecular sieve on the oxidation of cyclohexene: Influence of the Ti source, *Catal. Today* 107-108 (2005) 844-848.
- [21] S.M. Mahajani, M.M. Sharma, T. Sridhar, Uncatalysed oxidation of cyclohexene, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3967-3976.
- [22] H.E.B. Lempers, J.D. Chen, R.A. Sheldon, Selective decomposition of cyclohexenyl hydroperoxide to 2-cyclohexen-1-one catalyzed by chromium substituted molecular sieves, en: H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, J.B. Nagy (Eds.), *Catalysis by Microporous Materials, Proceedings of ZEOCAT '95*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1995, Vol. 94, pp. 705-712.
- [23] J.C. van der Waal, M.S. Rigutto, H. van Bekkum, Zeolite titanium beta as a selective catalyst in the epoxidation of bulky alkenes, *Appl. Catal., A* 167 (1998) 331-342.
- [24] T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, Direct synthesis and characterization of hydrophobic aluminum-free Ti-beta zeolite, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 75-88.
- [25] A. Tuel, Synthesis, characterization, and catalytic properties of titanium silicoaluminophosphate TAPSO-5, *Zeolites* 15 (1995) 228-235.
- [26] M.H. Zahedi-Niaki, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-36, *J. Catal.* 177 (1998) 231-239.
- [27] B.Y. Hsu, S. Cheng, J.M. Chen, Synthesis and catalytic properties of Ti-substituted SAPO molecular sieves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 149 (1999) 7-23.
- [28] S.O. Lee, R. Raja, K.D.M. Harris, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, G. Sankar, Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of a TAPO-5 catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1520-1523.
- [29] D. Swern, A.H. Clements, T.M. Luong, Nuclear magnetic resonance spectra of organic peroxides, *Anal. Chem.* 41 (1969) 412-416.
- [30] H.S. Dang, A.G. Davies, Ene reactions of allylic tin compounds with singlet oxygen and with 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1991) 2011-2020.



***6. ESTRATEGIAS PARA LA ESTABILIZACIÓN DE  
Ti(III) DURANTE EL PROCESO DE  
CRISTALIZACIÓN***



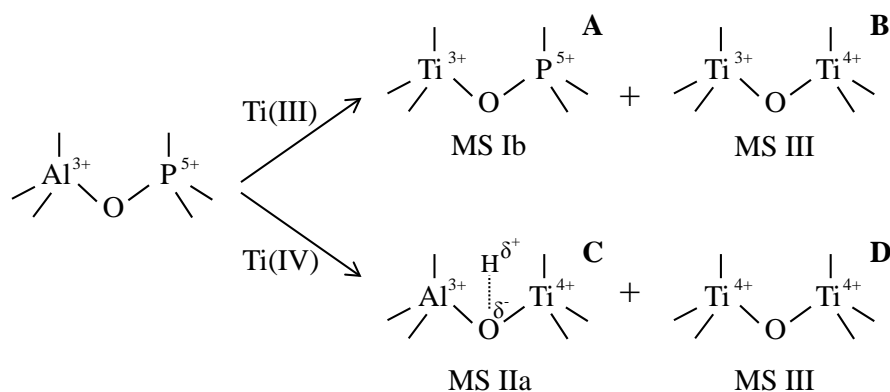
## CAPÍTULO 6

### ESTRATEGIAS PARA LA ESTABILIZACIÓN DE Ti(III) DURANTE EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN

<b>6.1. Introducción .....</b>	<b>218</b>
<b>6.2. Síntesis de materiales Ti(III)APO-5 en presencia de agentes complejantes.....</b>	<b>219</b>
6.2.1. Caracterización de los materiales obtenidos de síntesis .....	220
<b>6.3. Síntesis de materiales Ti(III)APO-5 disminuyendo el pH del gel de partida .....</b>	<b>222</b>
6.3.1. Caracterización de los materiales obtenidos de síntesis .....	224
6.3.2. Caracterización de los materiales calcinados .....	234
<b>6.4. Actividad catalítica de los materiales.....</b>	<b>243</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>246</b>

## 6.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo 4 se describió la síntesis y caracterización de los nuevos materiales Ti(III)APO-5, en los que los iones de titanio se introducen en el gel de síntesis como Ti(III) en contraste con los convencionales Ti(IV)APO-5, preparados con fuentes de Ti(IV). El objetivo de tal estrategia es la incorporación de dichos iones en sitios correspondientes a Al(III) en la red  $\text{AlPO}_4$ , mediante el mecanismo de sustitución MS Ib (especie A en la Figura 6.1), a diferencia de la incorporación de titanio en sitios de P(V) (MS IIa) o por sustitución de un par Al(III)–O–P(V) (MS III) cuando el titanio se incorpora como Ti(IV) [1-4], según se representa en la Figura 6.1 (especies C y D). De este modo, se pretende provocar un cambio en el entorno de coordinación más cercano de los centros de titanio que, de acuerdo con los resultados discutidos en el capítulo 5, tiene repercusiones en su comportamiento catalítico. Sin embargo, de acuerdo con las observaciones realizadas en la caracterización de los materiales Ti(III)APO-5 a lo largo del capítulo 4, es probable que una fracción del Ti(III) introducido en el gel de síntesis, aunque pequeña, se oxide durante el tratamiento hidrotérmico, con la consecuente formación de unidades Ti–O–Ti mediante el mecanismo MS III (especie B en la Figura 6.1). En un principio la formación de estas especies no es deseable para la aplicación de dichos materiales como catalizadores en reacciones de oxidación [5], por lo que resulta interesante plantear estrategias que permitan estabilizar el titanio como Ti(III) en el medio de síntesis y favorecer su incorporación de manera aislada en los sitios deseados de Al(III).



**Figura 6.1.** Representación esquemática de los posibles mecanismos de incorporación de titanio en los materiales Ti(III)APO-5 y Ti(IV)APO-5.

Por tanto, en el presente capítulo se proponen diferentes estrategias para la síntesis de los materiales Ti(III)APO-5 con el objetivo de lograr una mayor estabilidad de los centros de Ti(III) durante la preparación del gel y su tratamiento hidrotérmico. Por un lado, se plantea la formación en el propio medio de síntesis de un complejo de Ti(III) que se pueda emplear como fuente de estos iones, en lugar de las fuentes de  $\text{TiCl}_3$  empleadas, que en disolución acuosa liberan iones  $\text{Ti}^{3+}$  más expuestos a su oxidación en agua. Por otro lado, de acuerdo con el diagrama de potencial-pH de titanio presentado en la introducción de esta tesis (Figura 1.12) [6, 7], los iones  $\text{Ti}^{3+}$  son fácilmente oxidables por el oxígeno atmosférico y sólo son estables en agua a valores de pH inferiores a 1. Evidentemente, a ese pH no se puede preparar un material APO-5 microporoso, a pesar de que el agente director de estructura MCHA mantiene su especificidad hacia la estructura AFI en un intervalo relativamente amplio de pH (5-9) [8]. No obstante, es previsible que bajar la acidez del medio lo máximo posible ralentizaría la oxidación de Ti(III) a Ti(IV). En consecuencia, se propone la síntesis de los materiales Ti(III)APO-5 con adición deliberada de determinadas cantidades de HCl con el objetivo de disminuir el pH del gel de síntesis y favorecer la incorporación de Ti(III) en posiciones de aluminio.

## **6.2. SÍNTESIS DE MATERIALES Ti(III)APO-5 EN PRESENCIA DE AGENTES COMPLEJANTES**

---

La síntesis de materiales Ti(III)APO-5 en presencia de agentes capaces de formar complejos de coordinación con Ti(III) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.2 del capítulo 3 de esta tesis. La preparación de los geles de síntesis, así como la formación previa del complejo, se realizó en el interior de una bolsa de guantes, bajo atmósfera inerte para evitar la oxidación de los iones metálicos durante este proceso y hasta su incorporación en la estructura microporosa. Se empleó urea como agente complejante y se hizo reaccionar con  $\text{TiCl}_3$  en polvo para la formación del complejo  $[\text{Ti}(\text{urea})_6]^{3+}$  con Ti(III) [9], y se utilizó N-metildiciclohexilamina (MCHA) como agente director de estructura. El tratamiento hidrotérmico de los geles se llevó a cabo en estufa convencional a 180 °C. En la Tabla 6.1 se recogen las condiciones de síntesis, así como algunas características del gel y

los sólidos Ti(III)APO-5 obtenidos. La composición molar del gel expresada de manera general es:

$$0,96 \text{ Al} : 1,00 \text{ P} : 0,04 \text{ Ti(III)} : 0,8 \text{ MCHA} : 25 \text{ H}_2\text{O} : 0,04m \text{ urea}$$

La nomenclatura de las muestras sigue el patrón: Ti(III)- relación urea/Ti(III) dada en la composición general por  $m$ - tiempo de cristalización en horas (h). Por ejemplo, la muestra Ti(III)-1-18h corresponde a aquella que se preparó con una relación urea/Ti(III) = 1, es decir, con una relación molar en el gel de síntesis de urea/P = 0,04, y cuyo tratamiento térmico en la estufa fue de 18 h.

**Tabla 6.1.** Relación molar urea/Ti(III), condiciones de síntesis y características del gel y los sólidos tras el tratamiento hidrotérmico.

Muestra	$m$	$t / h$	$\text{pH}_{\text{gel}}$	$\text{pH}_{\text{crist}}^a$	Productos	$\eta$ sólido / % <sup>b</sup>
Ti(III)-1-18h	1	18	7,7	7,6	AFI+tridimita	17,5
Ti(III)-1-24h	1	24	7,7	7,3	AFI+AlPO-15+tridimita	17,2
Ti(III)-1-48h	1	48	7,7	6,9	AFI+AlPO-15+tridimita	15,6
Ti(III)-6-15h	6	15	6,7	8,3	AlPO-15	19,7
Ti(III)-6-25h	6	25	6,7	8,9	AlPO-15	17,9
Ti(III)-16-4h	16	4	7,2	8,7	AlPO-15+amorfo	20,9
Ti(III)-16-24h	16	24	7,2	9,8	AlPO-15	19,4
Ti(III)-16-48h	16	48	7,2	8,9	AlPO-15	-

<sup>a</sup>  $\text{pH}_{\text{crist}}$  se refiere al pH de las aguas madres tras el proceso de cristalización.

<sup>b</sup>  $\eta$  sólido se calcula como la masa del producto sólido obtenido respecto de la masa del gel.

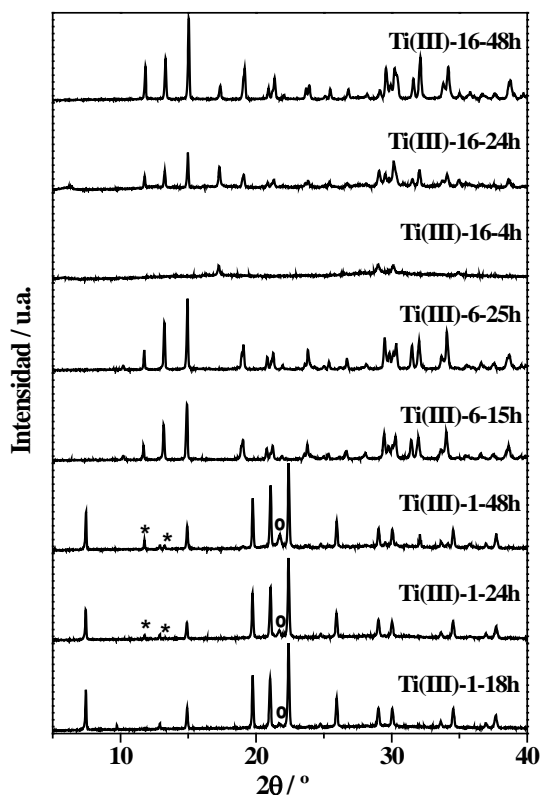
### 6.2.1. Caracterización de los materiales obtenidos de síntesis

#### Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados empleando como fuente de Ti(III) el complejo  $[\text{Ti(urea)}_6]^{3+}$ , preparado inmediatamente antes que el gel, cuyas condiciones de síntesis se recogen en la Tabla 6.1, se representan en la Figura 6.2. La presencia de urea en el gel de síntesis, incluso en cantidades estequiométricas para la formación del complejo, da lugar a la cristalización de la estructura AlPO-15 [10] en lugar de AlPO-5. La primera cristaliza



en el sistema monoclinico, con grupo espacial de simetría P21/n y parámetros de celda  $a=9,62 \text{ \AA}$ ,  $b=9,57 \text{ \AA}$ ,  $c=9,56 \text{ \AA}$  y  $\beta=103,6^\circ$ . Está compuesto por especies octaédricas de aluminio,  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  y  $\text{AlO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ , y tetraédricas de fósforo  $\text{PO}_4$  que forman canales de aproximadamente  $6,4 \text{ \AA}$  [10, 11]. De acuerdo con la bibliografía, la formación de esta estructura está favorecida por la presencia de iones amonio [11-13], que actúan como agente director de estructura. Es probable que en las síntesis realizadas en este caso, dichos iones se generen por la descomposición térmica a alta temperatura de la urea empleada como agente complejante.



**Figura 6.2.** Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos a partir de geles en los que se adicionaron diferentes cantidades de urea como agente complejante. Los asteriscos y los círculos indican difracciones características de las fases AlPO-15 y tridimita, respectivamente, cuando se obtienen como impurezas.

Cuando la relación Ti(III)/urea es inferior a la estequiométrica, es decir, la urea se encuentra en baja proporción en el gel de síntesis, se obtiene mayoritariamente la fase cristalina AFI, aunque se observan algunas difracciones de muy baja intensidad

de nuevo correspondientes a la estructura AlPO-15 (asteriscos en la Figura), además de una difracción a alto ángulo (círculos en la Figura) que seguramente sea debida a la fase densa tridimita. Sin embargo, de acuerdo con el objetivo planteado, es decir, la estabilización de los iones Ti(III) en el gel de síntesis por la formación de un complejo, estas últimas muestras no resultan interesantes ya que, a pesar de cristalizar con estructura AlPO-5, dada la baja concentración de urea empleada no es posible la formación mayoritaria del complejo  $[\text{Ti(urea)}_6]^{3+}$ .

Ante la dificultad de obtener la fase cristalina AFI en presencia de una cantidad de urea que garantice la coordinación de todo el Ti(III) presentes, se decidió abandonar esta estrategia, así como una caracterización más en profundidad de los materiales cuyos difractogramas de rayos X se muestran en la Figura 6.2. No obstante, es posible que por debajo de cierta concentración en el gel de síntesis la urea sea un agente complejante válido para la cristalización de la fase AFI. Por tanto, también podría ser interesante estudiar el mismo sistema descrito anteriormente con menores relaciones molares de Ti(III) en el gel y, por consiguiente, con concentraciones más bajas de urea. Además, se podrían realizar estudios adicionales tratando de formar otros complejos de Ti(III) para estabilizar el ion metálico en este estado de oxidación con agentes complejantes que permitan la cristalización de los materiales con estructura AlPO-5 [14-16].

### **6.3. SÍNTESIS DE MATERIALES Ti(III)APO-5 DISMINUYENDO EL pH DEL GEL DE PARTIDA**

---

El procedimiento seguido para la síntesis de materiales Ti(III)APO-5 a partir de geles cuyo valor de pH se disminuyó respecto de las síntesis homólogas descritas en el capítulo 4, se describe en el apartado 3.2.3 del procedimiento experimental de esta tesis. La preparación de los geles de síntesis se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en el interior de una bolsa de guantes, para evitar la oxidación de Ti(III) por el oxígeno atmosférico antes de su incorporación en la estructura cristalina. Se emplearon  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de Ti(III) y MCHA como agente director de estructura. Con el fin de estudiar el efecto de la disminución de pH se prepararon geles añadiendo deliberadamente diferentes cantidades de HCl 37 % p/p. El tratamiento

hidrotérmico se llevó a cabo en estufa convencional a 175 °C durante un tiempo de cristalización de 4 horas, al igual que los materiales preparados con la misma fuente de Ti(III) y el mismo ADE, estudiados en mayor profundidad en el capítulo 4 de esta tesis. En la Tabla 6.2 se detalla la relación molar de HCl en cada experimento y sus condiciones de síntesis, siendo la composición molar general de los geles de síntesis:

$$0,99 \text{ Al} : 1,0 \text{ P} : 0,01 \text{ Ti(III)} : 0,8 \text{ MCHA} : 25 \text{ H}_2\text{O} : n \text{ HCl}$$

Los experimentos se llevaron a cabo con un único contenido de titanio, determinado en función de la actividad catalítica mostrada por los materiales Ti(III)APO-5 sin adición de HCl descrita en el capítulo anterior. Los resultados indicaban que contenidos bajos de titanio en los geles de síntesis daban lugar a materiales con mayor actividad por centro de titanio, por lo que se seleccionó la relación molar 0,01 Ti/P como contenido de este heteroátomo en las síntesis descritas en este apartado.

Las muestras se denominaron siguiendo el patrón: Ti(III)-pH seguido del valor de pH obtenido en el gel correspondiente. De esta manera, la muestra Ti(III)-pH5,9 es aquella que se obtuvo a partir de un gel de síntesis cuyo pH se disminuyó hasta 5,9 por la adición deliberada de HCl.

**Tabla 6.2.** Relación molar de HCl, condiciones de síntesis y propiedades de los sólidos tras el tratamiento hidrotérmico.

Muestra	<i>n</i>	pH <sub>gel</sub>	pH <sub>crist</sub> <sup>a</sup>	Estructura	η sólido (%) <sup>b</sup>
Ti(III)-pH6,5	0,25	6,5	7,1	AFI	12,7
Ti(III)-pH6,2	0,40	6,2	6,1	AFI	15,2
Ti(III)-pH5,9	0,50	5,9	7,1	AFI	12,3
Ti(III)-pH4,2	0,70	4,2	3,2	AFI+tridimita	12,6

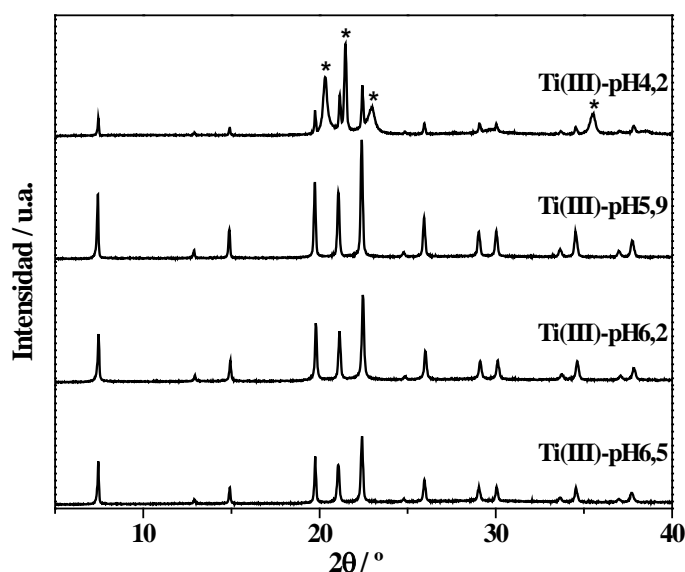
<sup>a</sup> pH<sub>crist</sub> es el pH de las aguas madres tras el proceso de cristalización.

<sup>b</sup> η sólido se calcula como la masa de sólido obtenido con respecto a la masa del gel de partida.

### 6.3.1. Caracterización de los materiales obtenidos de síntesis

#### Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los materiales preparados mediante la adición de cantidades crecientes de HCl al gel de síntesis se representan en la Figura 6.3. Exceptuando la muestra cuyo gel presentó el menor valor de pH (Ti(III)-pH4,2), todas presentan reflexiones intensas correspondientes a la fase AFI [17] y no se detectan reflexiones correspondientes a otras fases cristalinas. Sin embargo, en el patrón de difracción de la muestra Ti(III)-pH4,2 se observan reflexiones de intensidad considerable correspondientes a la fase densa tridimita (señaladas con asteriscos en la Figura). El agente director de estructura utilizado en estas síntesis, MCHA, es muy específico para la cristalización de AlPO-5 en un amplio rango de condiciones [8], pero el valor de pH de 4,2 en el gel de síntesis resultó ser muy bajo para la obtención de la fase AFI libre de impurezas en las condiciones en las que se llevó a cabo la síntesis. Las anchuras de los picos en los difractogramas de las muestras con estructura AlPO-5 indican un aumento del tamaño de cristal a medida que el pH del gel disminuye.



**Figura 6.3.** Difractogramas de rayos X de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de cantidades crecientes de HCl. Los asteriscos indican difracciones características de la fase densa tridimita.

### **Análisis químico de ICP-OES**

Los resultados de los análisis químicos realizados mediante ICP-OES de las muestras que cristalizaron con estructura AIPO-5 libre de impurezas se recogen en la Tabla 6.3. A pesar de que la relación molar de titanio en los geles de síntesis es la misma en todos los casos, su contenido en los sólidos resultó ser diferente, siendo en dos de ellas mayor que en el gel. Este efecto se observó también en los materiales Ti(III)APO-5 preparados sin adición de HCl para los contenidos de titanio más altos, según se describe en el capítulo 4 de esta tesis. En cualquiera caso, la adición de HCl al gel de síntesis provoca un aumento del contenido de titanio en el sólido resultante, respecto del material Ti(III)APO-5 homólogo preparado en ausencia de HCl (Ti(III)1p-0,8M-4h). La cantidad de titanio incorporado en los sólidos varía entre 0,14 y 0,38 átomos por celda unidad (c.u.) en la estructura AFI (24 átomos T/c.u.). Por tanto, para posteriores comparaciones con los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos a partir de geles de pH por encima de 7, sin adición de HCl y empleando también  $\text{TiCl}_3$  en polvo como fuente de iones Ti(III), se tendrá en cuenta el contenido de titanio determinado en los sólidos. De esta manera, los materiales obtenidos a pH 6,5 y 5,9 se compararán con el material de mayor relación molar de titanio en el gel (Ti(III)2p-0,8M-4h, pH=7,5), mientras que el material obtenido a pH 6,2 podrá compararse con su homólogo en ausencia de HCl, con el mismo contenido de titanio en el gel (Ti(III)1p-0,8M-4h, pH=7,3).

**Tabla 6.3.** Contenidos de Ti, Al y P determinados por ICP-OES de las muestras Ti(III)APO-5 obtenidas a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de HCl.

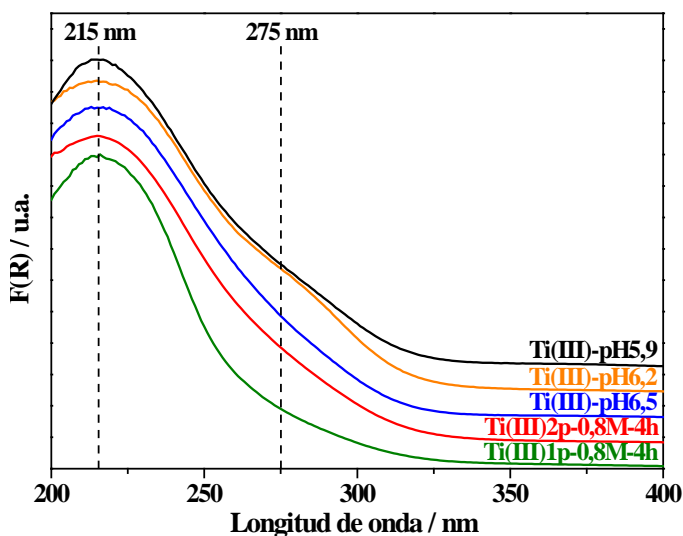
<b>Muestra</b>	<b><math>n^a</math></b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>P</b>
Ti(III)1p-0,8M-4h	0	0,009	1,011	0,980
Ti(III)2p-0,8M-4h	0	0,034	1,025	0,941
Ti(III)-pH6,5	0,25	0,032	1,020	0,948
Ti(III)-pH6,2	0,40	0,012	1,047	0,935
Ti(III)-pH5,9	0,50	0,024	1,018	0,959

<sup>a</sup> La composición general del gel es: 0,99 Al : 1,0 P : 0,01 Ti(III) : 0,8 MCHA : 25  $\text{H}_2\text{O}$  :  $n$  HCl.

<sup>b</sup> Contenidos de Ti, Al y P expresados considerando que la suma de los tres es igual a 2, de manera que la composición corresponde a la fórmula general  $\text{T}_2\text{O}_4$ .

### **Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa**

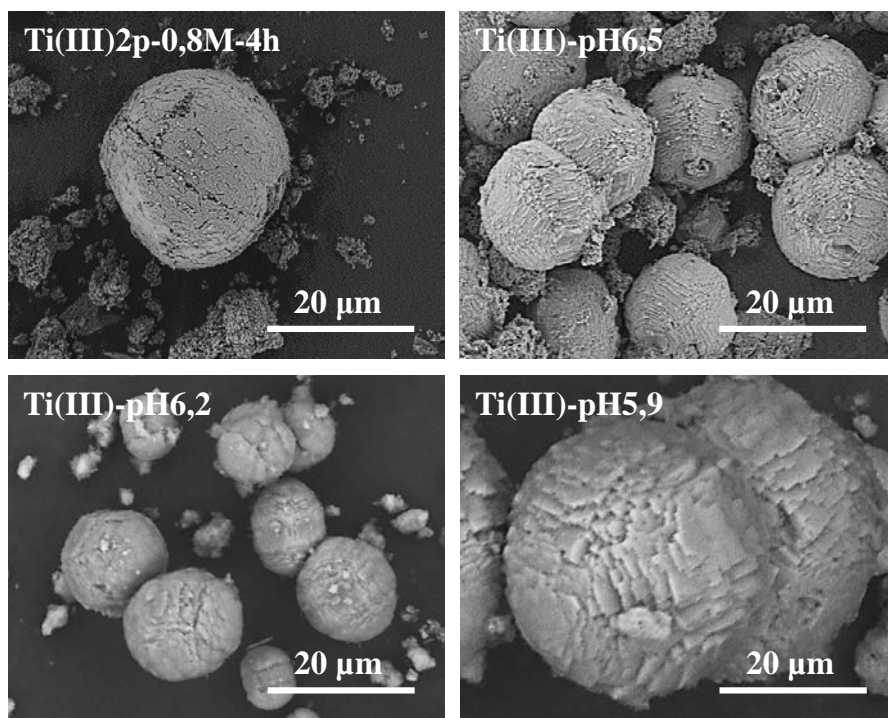
Como se introdujo al comienzo de este capítulo, la adición de HCl se llevó a cabo con el objetivo de aumentar la estabilidad de titanio como Ti(III) frente a su oxidación en el medio de síntesis durante el tratamiento hidrotérmico, de tal manera que se favoreciera su incorporación en dicho estado de oxidación en los sitios de aluminio de la red  $\text{AlPO}_4$ . Al mismo tiempo se reduciría la posible formación de pares Ti–O–Ti al ser menos probable la oxidación de una determinada fracción del Ti(III) durante el proceso de cristalización, dando lugar a Ti(IV) que podría reemplazar átomos de P(V) contiguos a los centros de Ti(III) y generar dichos pares. Este efecto debería reflejarse en una reducción de la componente en torno a 275 nm de los espectros de UV-visible, que ha sido asignada a este tipo de especies en publicaciones recientes [2-4]. En la Figura 6.4 se representan los espectros de UV-visible registrados mediante reflectancia difusa de las muestras obtenidas de síntesis después de ser expuestas al aire durante el proceso de filtración y secado, por tanto, donde los iones Ti(III) incorporados en la red  $\text{AlPO}_4$  se han oxidado por el oxígeno atmosférico. Además, se muestran los espectros de los materiales Ti(III)APO-5 sin adición de HCl seleccionados para comparación. El máximo de las bandas de transferencia de carga de los átomos de oxígeno a los centros de Ti(IV) aislados se sitúa en todos los casos alrededor de 215 nm. Por otro lado, la contribución en torno a 275 nm se mantiene o aumenta ligeramente en las muestras preparadas a valores de pH de los geles por debajo de 7, al compararse con las correspondientes obtenidas en ausencia de HCl con contenidos de titanio en los sólidos similares. La muestra Ti(III)-pH6,2 presenta una contribución más importante que su homóloga Ti(III)1p-0,8M-4h, a pesar de tener ambas un contenido de titanio similar. En las muestras que se obtuvieron con mayor contenido de heteroátomo, la componente en torno a 275 nm tiene una intensidad muy comparable a la que presenta la correspondiente muestra preparada sin adición de HCl, con contenido de titanio en el sólido similar (Ti(III)2p-0,8M-4h). Por tanto, parece que la adición de HCl no produce cambios significativos en los espectros de UV por reflectancia difusa en el sentido que se esperaba.



**Figura 6.4.** Región UV de los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de cantidades crecientes de HCl, y expuestas al aire tras la cristalización. Para comparación, se muestran los espectros de los materiales Ti(III)APO-5 preparados sin adición de HCl, con contenidos de Ti en los sólidos similares. La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

### **Microscopía electrónica de barrido**

La morfología y el tamaño de los cristales obtenidos se estudiaron por microscopía electrónica de barrido. Las micrografías de las muestras preparadas con adición de HCl se presentan en la Figura 6.5, junto con la del material Ti(III)2p-0,8M-4h. Mientras que tanto éste último como el material Ti(III)1p-0,8M-4h se obtuvieron como agregados esféricos de cristales con forma de barras, las muestras preparadas con adición de HCl presentan cristales laminares fusionados que forman aglomerados esféricos, o hexagonales en algunos casos. Los agregados tienen tamaños entre 10 y 15  $\mu\text{m}$ , a excepción de la muestra cuyo gel de síntesis tenía el valor de pH más bajo (Ti(III)-pH5,9), donde el tamaño de los cristales es de alrededor de 30  $\mu\text{m}$ . Este efecto en el tamaño de cristal al disminuir el pH del gel de partida ha sido observado en varios estudios tanto de materiales AlPO-5 como SAPO-5 [18, 19] y CoAPO-5 preparado con este mismo agente director de estructura [20].



**Figura 6.5.** Micrografías de SEM de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de cantidades crecientes de HCl y, en ausencia de éste, del material Ti(III)2p-0,8M-4h empleado para comparación.

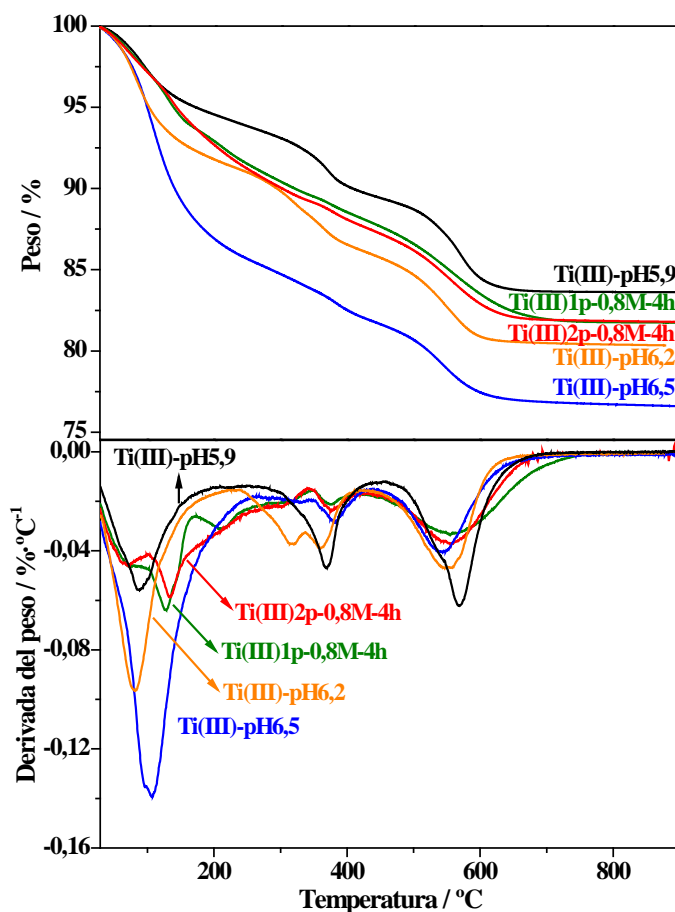
### **Análisis termogravimétrico y análisis químico elemental**

Mediante análisis termogravimétrico (ATG) y análisis químico elemental de C, H y N (CHN) se determinó el contenido de material orgánico que se encuentra en el interior de los canales de las muestras sintetizadas.

En la Figura 6.6 se representan las curvas de ATG y DTG de los materiales preparados con adición de HCl, así como de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos en ausencia de dicho ácido seleccionados para comparación por su contenido de titanio en los sólidos resultantes. A diferencia de estas últimas, las muestras descritas en este capítulo sólo tienen una pérdida de agua centrada entre 80 y 100 °C. En el caso del material Ti(III)-pH6,5 dicha pérdida tiene lugar a lo largo de todo el rango de temperatura al que se atribuyeron las dos pérdidas de agua en los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 4, es decir, 25-200 °C. A una temperatura



superior a 200 °C se detectan las pérdidas atribuidas a la combustión y/o descomposición de las moléculas orgánicas de MCHA, empleadas como ADE, que permanecen ocluidas en los canales de la estructura tras la síntesis de los materiales. De acuerdo con los valores recogidos en la Tabla 6.4, la pérdida total de peso atribuible a material orgánico es muy similar en todos los casos, y corresponde aproximadamente a 1 molécula de MCHA por celda unidad de la estructura AFI. La pérdida de peso total es especialmente alta en el material Ti(III)-pH6,5, en contraste con el resto de muestras estudiadas, debido a su alto grado de hidratación.



**Figura 6.6.** Curvas de ATG (arriba) y DTG (abajo) en atmósfera de aire de las muestras Ti(III)APO-5 obtenidas a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de HCl. Se representan también las curvas de los materiales Ti(III)1p-0,8M-4h y Ti(III)2p-0,8M-4h para comparación.

**Tabla 6.4.** Pérdidas de peso en los tres intervalos de temperatura principales y pérdida de peso total de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de cantidades crecientes de HCl. También se muestran las pérdidas de los materiales Ti(III)1p-0,8M-4h y Ti(III)2p-0,8M-4h para comparación.

Muestra	Pérdida de peso de agua / % (T/°C) <sup>a</sup>		Pérdida de peso de ADE / % (T/°C)	Pérdida de peso total / %
	T < 100°C	100 < T < 200°C	T > 200°C	Total
Ti(III)-pH6,5		13,09 (103)	10,23	23,32
Ti(III)-pH6,2		8,25 (80)	11,40	19,65
Ti(III)-pH5,9		5,48 (87)	10,89	16,37
Ti(III)1p-0,8M-4h	2,91 (67)	4,26 (127)	11,07	18,23
Ti(III)2p-0,8M-4h	3,23 (70)	4,14 (135)	10,81	18,17

<sup>a</sup> Entre paréntesis se indica el máximo de la derivada en la curva de TG para cada pérdida considerada.

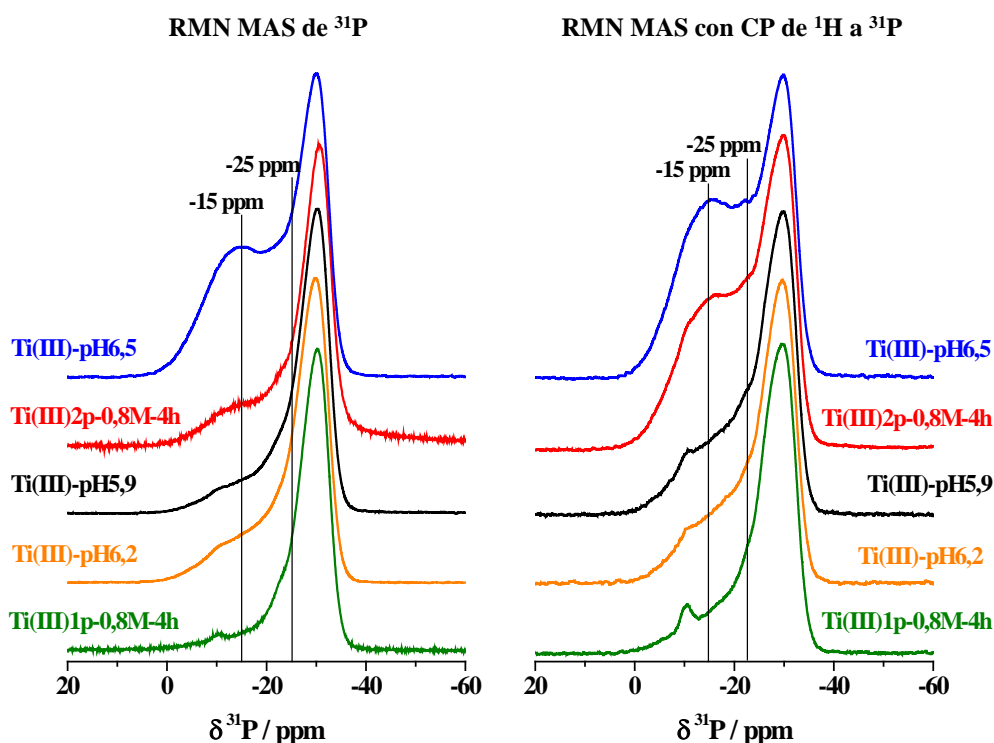
Mediante análisis químico de CHN se confirmó la integridad de las moléculas orgánicas de MCHA, empleado como agente director de estructura, al incorporarse en el interior de los canales de la estructura AlPO-5. La Tabla 6.5 recoge las relaciones C/N determinadas a partir de los resultados de los análisis químicos. Todas estas relaciones son muy próximas a la de la molécula de MCHA en estado libre (C/N=13). Al igual que se observó en los materiales Ti(III)APO-5 sin adición de HCl, descritos en el capítulo 4, y debido a las limitaciones experimentales de los análisis de CHN, el contenido de material orgánico calculado mediante esta técnica es menor que el determinado a partir de las curvas de ATG, aunque el orden relativo es el mismo en las dos técnicas.

**Tabla 6.5.** Resultados de análisis químico elemental de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de cantidades crecientes de HCl, relación C/N y contenido de ADE calculados.

Muestra	C / % p/p	H / % p/p	N / % p/p	C/N	Contenido de ADE / %
Ti(III)-pH6,5	4,98	2,53	0,48	12,1	6,22
Ti(III)-pH6,2	7,35	2,17	0,68	12,7	9,19
Ti(III)-pH5,9	7,00	1,93	0,65	12,6	8,75

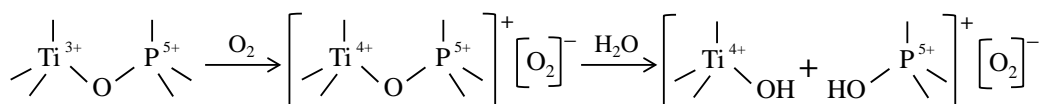
### **Espectroscopía de RMN MAS de $^{31}\text{P}$ y $^{27}\text{Al}$**

En la Figura 6.7 se representan los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  de los materiales preparados con diferentes valores de pH por la adición deliberada de HCl, así como de los materiales obtenidos en ausencia de éste, a valores de pH de los geles de síntesis por encima de 7 y con contenidos de titanio en los sólidos similares, que fueron descritos en el capítulo 4 de esta tesis. Los espectros de la Figura 6.7 se han ordenado en función del contenido de titanio para facilitar su comparación con los correspondientes espectros de las muestras cuyo gel no fue modificado por adición de HCl.



**Figura 6.7.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de cantidades crecientes de HCl. Para facilitar la comparación, se representan también los correspondientes espectros de los materiales Ti(III)1p-0,8M-4h y Ti(III)2p-0,8M-4h. La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas.

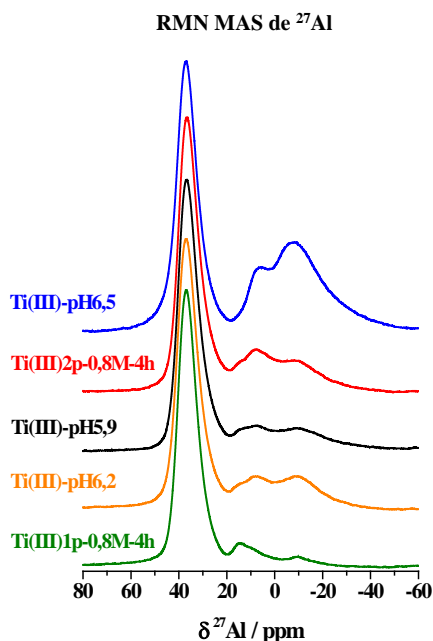
Como se describió en el capítulo 4, todos los espectros están dominados por una señal a -30 ppm, el desplazamiento químico característico de átomos de fósforo estructurales en entornos  $P(OAl)_4$ , de acuerdo con otros materiales  $AlPO_4$ -5 y  $Ti(IV)AlPO_4$ -5 convencionales [21, 22]. Además, los espectros de las muestras obtenidas por disminución del pH de sus geles de síntesis presentan las señales a más bajo campo, en torno a -15 y -16 ppm y entre -25 y -27 ppm, como un hombro de la señal principal, descritas también en los materiales  $Ti(III)AlPO_4$ -5 en el apartado 4.3.1 del capítulo 4. Para contenidos de titanio similares, la intensidad de la componente a -15 ppm, asociada con la incorporación de  $Ti(III)$  en la estructura  $AlPO_4$ , aumenta al disminuir el pH del correspondiente gel de síntesis. Al aplicar una secuencia de pulso con CP de  $^1H$  (Figura 6.7 derecha) su intensidad se incrementa, lo que sugiere la proximidad de estos átomos de fósforo a protones de muy baja movilidad. Probablemente dichos átomos de fósforo se encuentren formando grupos  $P-OH$ , originados por la ruptura del enlace  $Ti-O-P$  cuando los centros de  $Ti(III)$  que ocupan sitios de  $Al(III)$  se oxidan tras el tratamiento hidrotérmico al exponer la muestra al oxígeno atmosférico, como se esquematiza en la Figura 6.8, de acuerdo con la explicación detallada dada en el apartado 4.3.1 del capítulo 4. El aumento de la intensidad de la banda a -15 ppm del espectro de RMN MAS de  $^{31}P$  de la muestra  $Ti(III)$ -pH6,5 es considerable al comparar con el material  $Ti(III)2p$ -0,8M-4h, cuyos contenidos de titanio determinados por análisis químico de ICP son prácticamente iguales (Tabla 6.3). Es posible que este aumento tan significativo en la intensidad de la banda que presenta dicha muestra también esté asociado con la proximidad de estos átomos de fósforo a centros de aluminio con número de coordinación superior a 4, debido a la coordinación adicional de moléculas de agua y/o grupos hidroxilo [23, 24]. De acuerdo con el espectro de RMN MAS de  $^{27}Al$  mostrado en la Figura 6.9, parece que un gran número de los centros de aluminio en la muestra  $Ti(III)$ -pH6,5 se encuentran penta- o hexacoordinados. Este resultado, además, guarda relación con la pérdida de agua tan alta que se detectó por debajo de 200 °C en la curva de ATG de dicha muestra (Figura 6.6 y Tabla 6.4).



**Figura 6.8.** Esquema del mecanismo propuesto para la oxidación de  $Ti(III)$  incorporado en sitios de  $Al(III)$  de la red  $AlPO_4$ .

Los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales preparados con diferentes valores de pH del gel, por adición de HCl, y de los materiales obtenidos a valores de pH de los geles de síntesis por encima de 7, seleccionados para comparación por sus contenidos de titanio se representan en la Figura 6.9. Estos espectros se han ordenado en la figura del mismo modo que los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  mostrados en la Figura 5.7, en función del contenido de titanio, para facilitar su comparación.

Todos los espectros presentan una señal intensa centrada en torno a 37 ppm, que corresponde a átomos de aluminio en el entorno tetraédrico  $\text{Al}(\text{OP})_4$  de la estructura  $\text{AlPO}_5$  [25]. Además, todos ellos muestran otras señales a campo más alto coincidentes con la señal anisotrópica asignada a centros de aluminio de la estructura en coordinación superior a 4 en los materiales  $\text{Ti(III)APO}_5$ , descritos en profundidad en la sección 4.3.1 del capítulo 4 de esta tesis. Esta señal es especialmente intensa en el material  $\text{Ti(III)-pH6,5}$ , que también mostró una pérdida de agua significativa en el análisis termogravimétrico, mientras que las demás muestras tienen señales muy similares a las observadas en los materiales  $\text{Ti(III)1p-0,8M-4h}$  y  $\text{Ti(III)2p-0,8M-4h}$ .



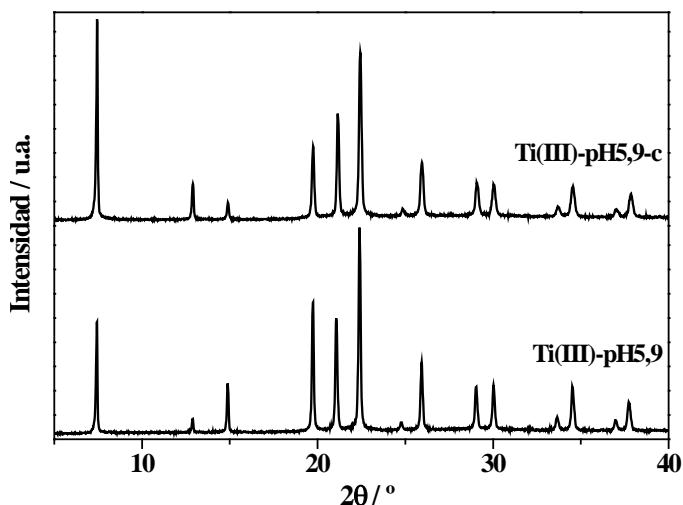
**Figura 5.9.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales  $\text{Ti(III)APO}_5$  obtenidos a partir de geles con distintos valores de pH por la adición de cantidades crecientes de HCl, y de los materiales  $\text{Ti(III)1p-0,8M-4h}$  y  $\text{Ti(III)2p-0,8M-4h}$ , para comparación. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas.

### 6.3.2. Caracterización de los materiales calcinados

Con el objetivo de comprobar si la acidificación del gel de síntesis mediante la adición de HCl tiene efecto sobre el comportamiento catalítico de los materiales Ti(III)APO-5 en la reacción de oxidación de ciclohexeno, se seleccionó para tal estudio la muestra con mayor diferencia de pH respecto a los materiales sin adición de HCl, es decir, el material Ti(III)-pH5,9. Por tanto, considerando su contenido de titanio determinado por ICP-OES (Tabla 6.3), siempre que sea necesario sus resultados serán contrastados con los de la muestra Ti(III)2p-0,8M-4h, descrita en el capítulo 4, cuyo gel de síntesis tuvo un valor de pH de 7,5. Previamente a los ensayos de actividad catalítica es necesario eliminar el material orgánico que tras la síntesis permanece ocluido en los canales de la estructura microporosa, de manera que los centros activos puedan ser accesibles a las moléculas de reactivos. El proceso de calcinación se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3 del capítulo 3. La muestra así calcinada se identifica con una “c” al final de su nombre, para diferenciarla de la obtenida directamente de síntesis.

#### **Difracción de rayos X**

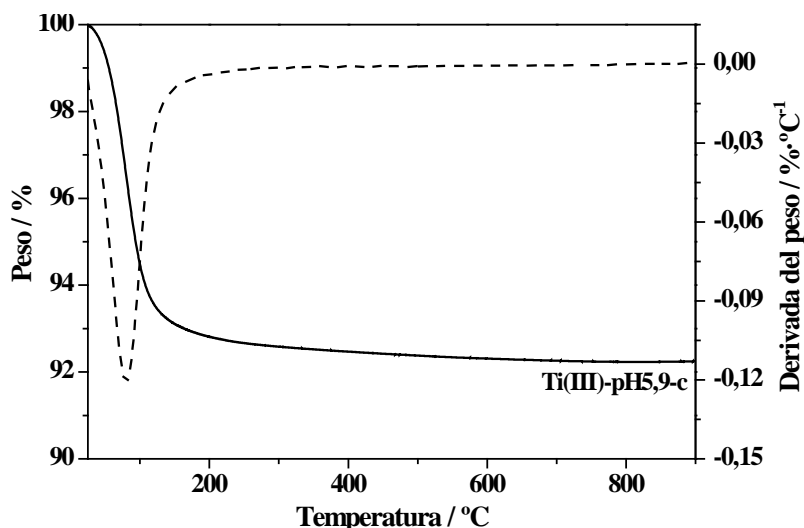
Mediante difracción de rayos X se comprueba que el proceso de calcinación no altera la estructura cristalina AlPO-5 de la muestra. En la Figura 6.10 se representan los difractogramas de rayos X de la muestra seleccionada antes y después de su calcinación. Se confirma que la estructura AlPO-5 permanece tras dicho proceso, aunque la intensidad relativa de las difracciones sufre ciertos cambios respecto de la muestra obtenida de síntesis, efecto que también se observó en los materiales Ti(III)APO-5 sin adición deliberada de HCl, descritos en el capítulo 4.



**Figura 6.10.** Difractogramas de rayos X del material Ti(III)-pH5,9 obtenido de síntesis y tras el proceso de calcinación (Ti(III)-pH5,9-c), seleccionado para el posterior estudio de su actividad catalítica.

### **Análisis termogravimétrico**

La completa eliminación del material orgánico, que se encontraba ocluido en el interior de los canales microporosos, durante el proceso de calcinación se confirma mediante el análisis termogravimétrico (ATG) del material resultante. En la Figura 6.11 se representan las curvas de ATG y DTG de la muestra Ti(III)-pH5,9-c donde sólo se observa una pérdida de peso por debajo de 100 °C, correspondiente a la desorción de agua del interior de los canales, que tras la calcinación se encuentran libres de moléculas de ADE.

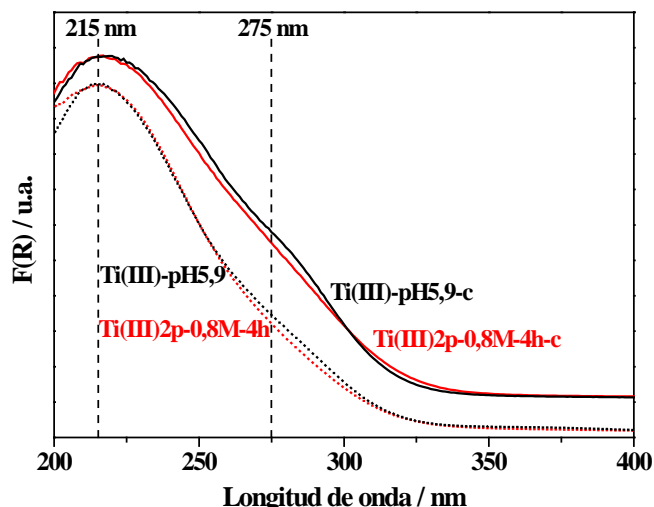


**Figura 6.11.** Curva de ATG (línea sólida) y DTG (línea discontinua) del material calcinado Ti(III)-pH5,9-c, seleccionado para el posterior estudio de su actividad catalítica.

### **Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa**

En la Figura 6.12 se compara la región UV de los espectros de UV-visible registrados mediante reflectancia difusa de los materiales Ti(III)-pH5,9-c y Ti(III)2p-0,8M-4h-c, con un contenido de titanio en los sólidos similar. Al igual que en las muestras obtenidas de síntesis (líneas punteadas en la Figura 6.12), la adición de HCl al gel de síntesis y la consecuente disminución de su pH no producen cambios significativos en el espectro de UV del material resultante tras la calcinación. El material obtenido en ausencia de HCl, Ti(III)2p-0,8M-4h-c, presenta una banda ligeramente más estrecha y cuya contribución en torno a 275 nm también es levemente menos intensa que la muestra preparada con HCl. El máximo de la banda principal se sitúa a una longitud de onda muy similar en ambos casos, 216-218 nm. En los espectros de ambas muestras calcinadas la contribución en torno a 275 nm es más importante que en las correspondientes obtenidas directamente de síntesis, de manera similar a lo observado generalmente en los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 4.





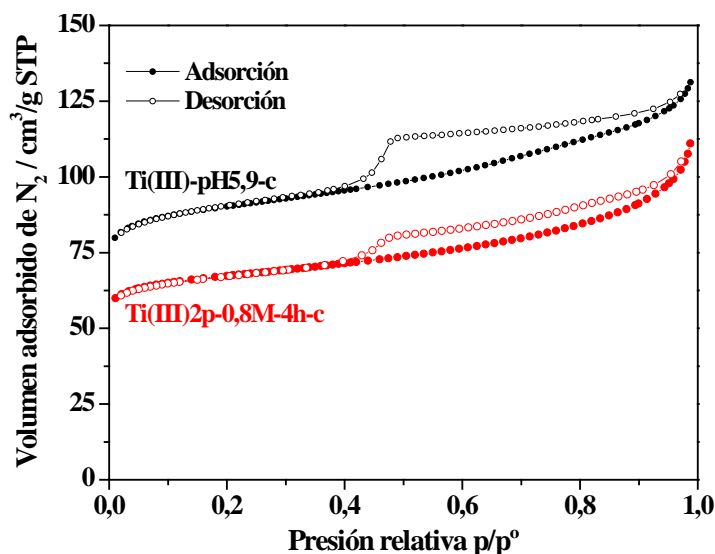
**Figura 6.12.** Región UV de los espectros de UV-visible de reflectancia difusa de los materiales calcinados  $\text{Ti(III)-pH5,9-c}$  y  $\text{Ti(III)2p-0,8M-4h-c}$  (línea continua). Se muestran también los espectros de las mismas muestras antes de la calcinación para comparación (línea punteada). La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

### **Adsorción-desorción de nitrógeno**

Para conocer las propiedades texturales de los materiales calcinados se realizaron análisis de adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 6.13 se representan las isothermas resultantes del material obtenido a partir del gel de pH 5,9 ( $\text{Ti(III)-pH5,9-c}$ ) y de la muestra preparada sin adición de HCl con un contenido de titanio en el sólido similar a la anterior ( $\text{Ti(III)2p-0,8M-4h-c}$ ).

Los datos de volumen de poro y superficie específica determinados a partir de la rama de adsorción de dichas isothermas se recogen en la Tabla 6.5. Los valores de área específica y volumen de poro obtenidos para el material  $\text{Ti(III)-pH5,9-c}$  están de acuerdo con los valores de los materiales  $\text{Ti(IV)APO-5}$  convencionales reportados [26] y con los de un  $\text{AlPO-5}$  preparado sin titanio. Por el contrario, los datos de la muestra  $\text{Ti(III)2p-0,8M-4h-c}$  son ligeramente inferiores, lo que sugiere que una disminución del pH contribuye a un mayor grado de cristalización de estas muestras tras un mismo tiempo de tratamiento hidrotérmico. En los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  descritos en el capítulo 4 se observó que una mejora de la cristalinidad se producía

mediante un aumento del tiempo de cristalización, pero también aumentaba la posibilidad de que se formaran especies Ti–O–Ti, en principio, responsables de la contribución observada a 275 nm del espectro de UV. En este caso, sin embargo, el aumento de la cristalinidad de la muestra Ti(III)-pH5,9-c no lleva asociada una formación más significativa de dichas especies que en la muestra homóloga, preparada a mayor pH del gel de síntesis, Ti(III)2p-0,8M-4h-c.



**Figura 6.13.** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales calcinados Ti(III)-pH5,9-c y Ti(III)2p-0,8M-4h-c, con un contenido de Ti en el sólido similar.

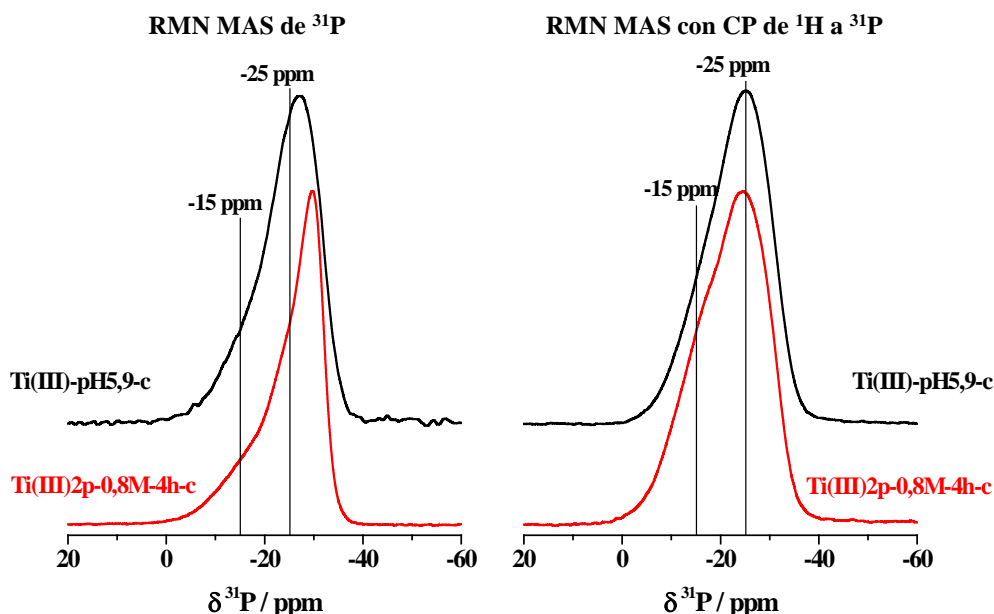
**Tabla 6.5.** Propiedades texturales del material calcinado Ti(III)-pH5,9-c y de la muestra Ti(III)2p-0,8M-4h-c, obtenida en ausencia de HCl con un contenido de Ti en el sólido similar, empleada para comparación.

Muestra	Ti <sup>a</sup>	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>			Volumen de poro / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>		
		A <sub>BET</sub>	A <sub>micro</sub>	A <sub>ext</sub>	V <sub>Tot</sub>	V <sub>micro</sub>	V <sub>ext</sub>
Ti(III)-pH5,9-c	0,012	328	266	62	0,197	0,113	0,084
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	0,017	245	196	49	0,162	0,083	0,091
AlPO-0,8M-c	0	345	271	74	0,244	0,114	0,163

<sup>a</sup> Contenido de Ti en los sólidos determinado por ICP, expresado de tal manera que Ti+Al+P=1, de acuerdo con la fórmula general TO<sub>2</sub>.

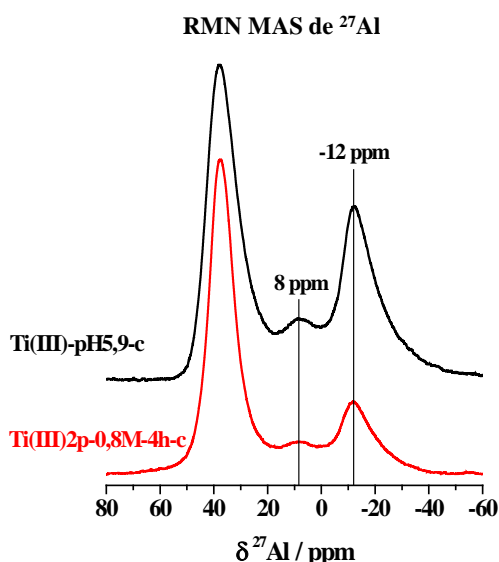
### **Espectroscopía de RMN MAS de $^{31}\text{P}$ y $^{27}\text{Al}$**

El material Ti(III)APO-5 obtenido a pH del gel 5,9 se caracterizó, además, por espectroscopía de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  tras el proceso de calcinación. En la Figura 6.14 se muestran los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$ , junto con los del material Ti(III)APO-5 sin adición de HCl (Ti(III)2p-0,8M-4h-c). Al igual que se observó en éste último y en el resto de materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 4, el espectro de la muestra Ti(III)-pH5,9-c es ligeramente diferente al de la muestra obtenida de síntesis. Se observa una banda ancha y asimétrica en la zona de campo bajo cuyo máximo se sitúa en -27 ppm, aproximadamente. Por tanto, se encuentra levemente desplazada hacia mayor valor de  $\delta$  con respecto a la señal principal de la muestra sin calcinar, efecto que se ha atribuido en otros materiales de tipo MeAPO a la interacción del agua, que se adsorbe y rellena los canales de la estructura en el material calcinado, con los átomos de fósforo [27]. En este caso, también podría deberse simplemente al ensanchamiento de todas las señales haciendo que el máximo se desplace ligeramente por el solapamiento de todas ellas.



**Figura 6.14.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de los materiales calcinados Ti(III)-pH5,9-c y Ti(III)2p-0,8M-4h-c, con un contenido de Ti en el sólido similar. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

Es probable que la parte asimétrica de la señal englobe las tres componentes observadas en los materiales obtenidos de síntesis a -10, -15 y -22 ppm. La presencia de la componente a -15 ppm después de la calcinación, que se relacionó con la incorporación de Ti(III) en sitios de aluminio en los materiales obtenidos de síntesis, sugiere que los centros de titanio se mantienen en la estructura tras este proceso. Además, la intensidad de esta componente también se incrementa en el espectro de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$ , mostrado en la Figura 6.14 (derecha). Por tanto, la señal del espectro de RMN obtenido debería ser la resultante de las resonancias de los átomos de fósforo en los entornos  $\text{P}(4\text{Al})$  y  $\text{P}(4-n\text{Al}, n\text{Ti})$ , así como de grupos  $\text{P-OH}$ .



**Figura 6.15.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales calcinados Ti(III)-pH5,9-c y Ti(III)2p-0,8M-4h-c, con un contenido de Ti en el sólido similar. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

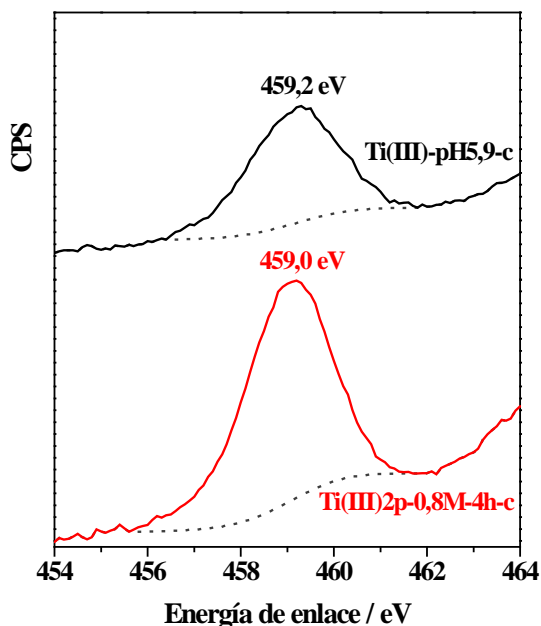
Los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales Ti(III)-pH5,9-c y Ti(III)2p-0,8M-4h-c, que se representan en la Figura 6.15, presentan una señal intensa centrada en -37 ppm, coincidente con la señal observada en los materiales obtenidos de síntesis (Figura 6.9) y asignada a átomos de aluminio en el entorno  $\text{Al}(\text{OP})_4$  [25]. Además, al igual que en la muestra Ti(III)2p-0,8M-4h-c, en el espectro de la muestra Ti(III)-pH5,9 se observan otras señales a campo más alto. Estas señales probablemente corresponden a átomos de aluminio en coordinaciones pentaédrica y octaédrica, debido a la coordinación de moléculas de agua, que pueden difundir por los canales libres del material calcinado, dando lugar a centros de aluminio en un

entorno de coordinación diferente de los presentes en la muestra obtenida de síntesis (Figura 6.9).

### **Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

Finalmente, se caracterizó la superficie externa de las partículas de los materiales calcinados mediante XPS, que permite estudiar la distribución de los átomos de titanio, estimar la composición química de la superficie del material y compararla con la composición química global determinada por análisis químico de ICP.

El espectro del nivel electrónico  $2p_{3/2}$  de titanio de la muestra calcinada Ti(III)-pH5,9-c, seleccionada para el posterior estudio de su comportamiento catalítico, se representa en la Figura 6.16 junto con el correspondiente espectro de la muestra Ti(III)2p-0,8M-4h-c preparada en ausencia de HCl. Las señales de XPS de ambas muestras están centradas en un valor de energía de enlace muy similar (459,0-459,2 eV) y análogo también a la energía de enlace de las líneas de emisión  $Ti_{2p_{3/2}}$  en los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales descritos en bibliografía [26]. Sin embargo, se encuentran muy por encima de 457,8-458,0 eV, que es la energía de enlace aceptada para átomos de Ti(IV) octaédricamente coordinados en especies de tipo anatasa [28, 29], por lo que de acuerdo con los espectros de UV (Figuras 6.4 y 6.12) se puede descartar su presencia extrarred. Por tanto, el aumento en la energía de enlace puede asociarse a la coordinación tetraédrica de los átomos de titanio en la red  $AlPO_4$ . Además, indica un bajo grado de polimerización de las unidades Ti–O–Ti, cuya presencia se deduce por la aparición de la contribución en torno a 275 nm en los espectros de UV, ya que la energía de enlace resultante en el espectro de XPS se sitúa lejos de la que presenta la red de anatasa formada únicamente por enlaces Ti–O–Ti.



**Figura 6.16.** Espectro de XPS de  $Ti_{2p3/2}$  del material calcinado Ti(III)-pH5,9-c y de la muestra Ti(III)2p-0,8M-4h-c, para comparación.

**Tabla 6.6.** Energías de enlace de las líneas de XPS de  $Ti_{2p}$ ,  $Al_{2p}$  y  $P_{2p}$  del material calcinado Ti(III)-pH5,9-c y composición química del sólido, obtenida por análisis químico de ICP, y de la superficie, obtenida a partir de los análisis de XPS. Se muestran también los datos de la muestra Ti(III)2p-0,8M-4h-c para comparación.

Muestra	Energías de enlace <sup>a</sup> / eV			Composición del sólido (ICP) <sup>b</sup>			Composición de la superficie (XPS) <sup>b</sup>		
	$Ti_{2p3/2}$	$Al_{2p}$	$P_{2p}$	Ti	Al	P	Ti	Al	P
Ti(III)-pH5,9-c	459,2	74,8	134,1	0,012	0,509	0,479	0,015	0,506	0,479
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	459,0	74,9	134,2	0,017	0,513	0,470	0,032	0,456	0,512

<sup>a</sup> Energías de enlace en referencia a la señal de  $C_{1s}=284,6$  eV [29].

<sup>b</sup> Contenidos de Ti, Al y P expresados como fracción molar, de tal manera que las composiciones dadas corresponden a la fórmula general  $TO_2$ .

La Tabla 6.6 resume los valores de energía de enlace de las líneas de emisión  $Ti_{2p3/2}$ ,  $Al_{2p}$  y  $P_{2p}$  y la fracción molar de cada elemento tanto en la superficie como en el sólido, determinadas por XPS e ICP, respectivamente, de los materiales cuyos espectros se representan en la Figura 6.16. La composición en la superficie de la muestra Ti(III)-pH5,9-c se ajusta bastante bien a la composición global obtenida en el análisis químico de ICP. Por el contrario, en la muestra Ti(III)2p-0,8M-4h-c la concentración de titanio en la superficie prácticamente duplica la determinada

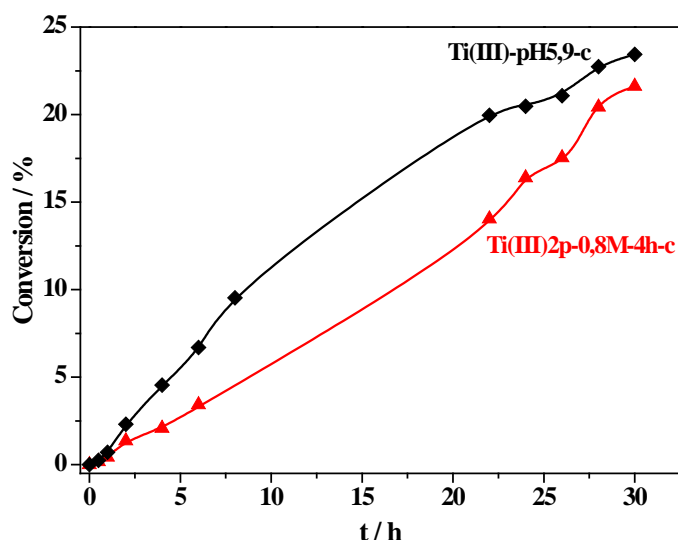
globalmente en el sólido, lo que podría sugerir un gradiente de titanio hacia la superficie de los cristales. Por otra parte, la concentración de fósforo también aumenta ligeramente en la superficie de los cristales, mientras que la de aluminio disminuye, aunque esto no puede considerarse una prueba clara del mecanismo de incorporación de titanio.

#### **6.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES**

---

El comportamiento catalítico del material Ti(III)APO-5 obtenido a partir del gel de síntesis con mayor diferencia de pH respecto de los materiales preparados sin adición de HCl, es decir, Ti(III)-pH5,9-c, se estudió en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  bajo condiciones anhidras. Tanto la eliminación del agua que acompaña al oxidante comercial ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % p/p) como la reacción de oxidación se llevan a cabo de acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.5 del capítulo 3. En correlación con los resultados de caracterización, el comportamiento catalítico del material Ti(III)-pH5,9-c se comparó con el del material Ti(III)2p-0,8M-4h-c, preparado sin adición de HCl y con la misma fuente de Ti(III) ( $\text{TiCl}_3$  en polvo) que el primero, y obtenidos a partir de geles cuyo valor de pH difiere en más de una unidad, 5,9 frente a 7,5, respectivamente. El contenido de titanio en los sólidos es lo más similar posible de acuerdo con los resultados de análisis químico de ICP (Tabla 6.3).

La conversión de ciclohexeno a lo largo del tiempo de reacción, determinada como la suma del rendimiento a los distintos productos, se representa en la Figura 6.17. A la vista de estas curvas, para un determinado contenido de titanio, la disminución del pH del gel de síntesis conduce a la obtención de un catalizador cuya actividad catalítica es ligeramente superior tras 30 horas de reacción. Sin embargo, cabe destacar que la diferencia más significativa se observa en las primeras horas de la reacción, siendo la conversión de Ti(III)-pH5,9-c el doble que la de Ti(III)2p-0,8M-4h-c a 6 horas.



**Figura 6.17.** Cinética de la conversión de ciclohexeno a lo largo del tiempo de reacción sobre el catalizador Ti(III)-pH5,9-c, preparado con adición de HCl a partir de un gel de pH 5,9 (diamantes negros), en comparación con el catalizador Ti(III)2p-0,8M-4h-c (triángulos rojos) obtenido con contenido de titanio similar en ausencia de HCl, a partir de un gel de pH 7,5.

**Tabla 6.7.** Conversión de ciclohexeno, rendimiento a las dos posibles rutas de reacción y Turn Over Number (TON) de los catalizadores Ti(III)APO-5 preparados con distinto valor de pH del gel de síntesis, Ti(III)-pH5,9-c y Ti(III)2p-0,8M-4h-c, después de 30 h de reacción.

Catalizador	Conversión total / % <sup>a</sup>	Ruta de reacción <sup>b</sup>		S <sub>Alil</sub> <sup>c</sup> / %	TON <sup>d</sup>
		Epoxidación / %	Alílica / %		
Ti(III)-pH5,9-c	23	3	20	87	141
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	22	3	19	86	87

<sup>a</sup> Conversión calculada a partir de la suma total de los productos resultantes.

<sup>b</sup> Suma de los rendimientos de los productos obtenidos a través de cada ruta de reacción.

<sup>c</sup> Selectividad a los productos obtenidos en la ruta de reacción de oxidación alílica.

<sup>d</sup> TON calculado como moles de ciclohexeno convertidos / moles de Ti.

La Tabla 6.7 recoge los valores de conversión total, el rendimiento a cada una de las dos rutas de reacción posibles, la selectividad a la ruta de reacción radicalaria y la actividad por centro de titanio, expresado como Turn Over Number (TON) al final de la reacción, es decir, después de 30 h, de los catalizadores Ti(III)APO-5 comparados. De acuerdo con estos resultados, el catalizador Ti(III)-pH5,9-c dirige la reacción preferiblemente a través de la oxidación de la posición alílica, con una selectividad hacia estos productos del 87 %, al igual que todos los materiales



Ti(III)APO-5 descritos en los dos capítulos anteriores y el material Ti(III)2p-0,8M-4h-c, cuyo resultado se muestra aquí para comparación. El valor de TON tiene un incremento de alrededor del 60 % en el material preparado por disminución del pH del gel de síntesis. Este resultado sugiere que aparentemente dicha modificación de las condiciones de síntesis no tiene un efecto significativo sobre la incorporación de titanio de acuerdo con los resultados de caracterización obtenidos mediante las espectroscopías de UV-visible, RMN multinuclear y XPS, descritos anteriormente. Sin embargo, contribuye a la obtención de un material con mayores valores de superficie específica y volumen microporoso, de acuerdo con los datos resultantes de la rama de adsorción de la correspondiente isoterma de N<sub>2</sub> recogidos en la Tabla 6.5 (328 m<sup>2</sup>/g y 0,113 cm<sup>3</sup>/g en el material Ti(III)-pH5,9-c frente a 245 m<sup>2</sup>/g y 0,083 cm<sup>3</sup>/g en el material Ti(III)2p-0,8M-4h-c). En otras palabras, un valor menor del pH del gel de síntesis favorece la cristalización del material sin afectar notablemente a la incorporación de titanio. Este mismo efecto en la cristalización de los materiales Ti(III)APO-5 sin adición de HCl se consiguió alargando el tiempo de tratamiento hidrotérmico, pero esto condujo a un incremento de las unidades Ti–O–Ti, de acuerdo con los espectros de UV de varias de las muestras Ti(III)APO-5 descritas en el capítulo 4. Así mismo, en el capítulo anterior se discutió la importancia de obtener catalizadores con propiedades texturales indicativas de un alto grado de cristalinidad de la muestra, para conseguir un mejor comportamiento catalítico. Este efecto de las propiedades texturales también se ve reflejado en la oxidación de ciclohexeno sobre el catalizador Ti(III)-pH5,9-c (Figura 6.17), principalmente en las primeras horas de reacción, en contraste con el material Ti(III)2p-0,8M-4h-c empleado para comparación.

**Tabla 6.8.** Selectividad a los diferentes productos de reacción obtenidos sobre los catalizadores Ti(III)APO-5 preparados con distintos valores de pH de los geles de síntesis, Ti(III)-pH5,9-c y Ti(III)2p-0,8M-4h-c.

Catalizador	Selectividad <sup>a</sup> / %				
	Epo	Chol	Enol	Enona	Chhp
Ti(III)-pH5,9-c	10	3	4	7	76
Ti(III)2p-0,8M-4h-c	12	2	5	11	70

<sup>a</sup> Epo, óxido de ciclohexeno; Chol, ciclohexanol; Enol, 2-ciclohexen-1-ol; Enona, 2-ciclohexen-1-ona; Chhp, hidroperóxido de 2-ciclohexeno.

La selectividad a cada uno de los productos obtenidos de la oxidación de ciclohexeno después de 30 h de reacción con los materiales estudiados se muestra en la Tabla 6.8. En la reacción catalizada por el material Ti(III)-pH5,9-c se obtienen los mismos productos que con el material Ti(III)2p-0,8M-4h-c y todos ellos presentan valores de selectividad muy similares. El producto hidroperóxido de 2-ciclohexeno, resultante de la oxidación en posición alílica, es el que se obtiene en mayor proporción, al igual que en el resto de materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo anterior.

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] A.M. Prakash, L. Kevan, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium in titanium aluminophosphate molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 831-837.
- [2] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, M. Chiesa, G. Berlier, S. Van Doorslaer, Elucidating the nature and reactivity of Ti ions incorporated in the framework of AlPO-5 molecular sieves. New evidence from  $^{31}\text{P}$  HYSCORE spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7340-7343.
- [3] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, G. Berlier, M. Chiesa,  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}_2$  interaction with tetrahedral  $\text{Ti}^{3+}$  ions isomorphously substituted in the framework of TiAlPO-5. A combined pulse EPR, pulse ENDOR, UV-Vis and FT-IR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 987-995.
- [4] S. Maurelli, M. Chiesa, E. Giamello, R.M. Leithall, R. Raja, A HYSCORE investigation of bimetallic titanium-vanadium microporous catalysts: elucidating the nature of the active sites, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8700-8702.
- [5] B. Notari, Synthesis and catalytic properties of titanium containing zeolites, en: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), Innovation in zeolite materials science, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1988, Vol. 37, pp. 413-425.
- [6] F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez, Química analítica cualitativa, Paraninfo, España, 1985
- [7] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, NACE International Cebelcor, Huston, 1974
- [8] M. Sánchez-Sánchez, G. Sankar, A. Simperler, R.G. Bell, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, The extremely high specificity of N-methyldicyclohexylamine for the production of the large-pore microporous AFI material, *Catal. Lett.* 88 (2003) 163-167.

- [9] M. Pickering, Magnetic and spectral properties of an airstable  $d^1$  titanium complex, *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 442.
- [10] J.J. Pluth, J.V. Smith, J.M. Bennett, J.P. Cohen, Structure of  $\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , the ammonium-aluminum analog of  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and leucophosphite, *Acta Crystallogr. C* 40 (1984) 2008-2011.
- [11] P.J. Byrne, J.E. Warren, R.E. Morris, S.E. Ashbrook, Structure and NMR assignment in  $\text{AlPO}_4$ -15: A combined study by diffraction, MAS NMR and first-principles calculations, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1001-1006.
- [12] E. Aubert, F. Porcher, M. Souhassou, C. Lecomte, Characterization of intra-framework and guest/host interactions in the  $\text{AlPO}_4$ -15 molecular sieve by charge-density analysis, *Acta Crystallogr. B* 59 (2003) 687-700.
- [13] R.P. Bontchev, S.C. Sevov, Hydrothermal synthesis and characterization of two ammonium-templated cobalt aluminophosphates, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2679-2682.
- [14] S.G. Carr, T.D. Smith, Electron spin resonance study of titanium(III) trichloride in pyridine solutions, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 1887-1890.
- [15] R.J.H. Clark, J. Lewis, D.J. Machin, R.S. Nyholm, 59. Complexes of titanium trichloride, *J. Chem. Soc.* (1963) 379-387.
- [16] B.J. Hathaway, D.G. Holah, 85. Transition-metal halide-methyl cyanide complexes. Part III. Titanium, vanadium, and chromium, *J. Chem. Soc.* (1965) 537-541.
- [17] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [18] S.H. Jung, Y.K. Hwang, J.S. Chang, S.E. Park, Effect of acidity and anions on synthesis of AFI molecular sieves in wide pH range of 3–10, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 151-157.
- [19] T. Kodaira, K. Miyazawa, T. Ikeda, Y. Kiyozumi, Synthesis of  $\text{AlPO}_4$ -5 powder by microwave heating: Influence of starting gel pH and reaction time, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 329-337.
- [20] A. Manjón-Sanz, M. Sánchez-Sánchez, E. Sastre, Towards the control of intercrystalline mesoporosity in inorganic microporous materials: The case of  $\text{CoAPO}$ -5, *Catal. Today* 179 (2012) 102-114.
- [21] D. Müller, E. Jahn, B. Fahlke, G. Ladwig, U. Haubenreisser, High resolution  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR studies of the aluminium phosphate molecular sieve  $\text{AlPO}_4$ -5, *Zeolites* 5 (1985) 53-56.
- [22] D.B. Akolekar, R. Ryoo, Titanium incorporated ATS and AFI type aluminophosphate molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 4617-4621.
- [23] H.X. Li, M.E. Davis, Further studies on aluminophosphate molecular sieves. Part 2. VPI-5 and related aluminophosphate materials, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 957-964.
- [24] Y. Wu, B.F. Chmelka, A. Pines, M.E. Davis, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, High-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy of the aluminophosphate molecular sieve VPI-5, *Nature* 346 (1990) 550-552.
- [25] D.B. Akolekar, R.F. Howe, NMR investigation of substituted aluminophosphate AEL, ATS, ATN, AFS, AFY and GIS molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 3263-3268.

- [26] M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, A comparative study of titanium-containing aluminophosphate molecular sieves TAPO-5, TAPO-11 and TAPO-36, en: S.K.I. Hakze Chon, U. Young Sun (Eds.), Progress in Zeolite and Microporous Materials, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, Vol. 105, pp. 1013-1020.
- [27] K. Nakashiro, Y. Ono, S. Nakata, Y. Morimura, Characterizations of MAPO-36 molecular sieve by solid-state NMR, *Zeolites* 13 (1993) 561-564.
- [28] Y. Hasegawa, A. Ayame, Investigation of oxidation states of titanium in titanium silicalite-1 by X-ray photoelectron spectroscopy, *Catal. Today* 71 (2001) 177-187.
- [29] M.H. Zahedi-Niaki, F. Beland, L. Bonneviot, S. Kaliaguine, XANES and XPS studies of titanium aluminophosphate molecular sieves, en: R. Aiello, G. Giordano, F. Testa (Eds.), Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium - Proceedings of the 2nd International FEZA Conference, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2002, Vol. 142, pp. 125-133.

***7. MODIFICACIÓN DEL ENTORNO DE Ti(III) EN  
EL MATERIAL POR CO-INCORPORACIÓN DE  
SILICIO***



## CAPÍTULO 7

### MODIFICACIÓN DEL ENTORNO DE Ti(III) EN EL MATERIAL POR CO-INCORPORACIÓN DE SILICIO

<b>7.1. Introducción .....</b>	<b>252</b>
<b>7.2. Síntesis de materiales Ti(III)APSO-5.....</b>	<b>253</b>
7.2.1. Síntesis en medio acuoso .....	253
7.2.2. Síntesis en medio bifásico .....	254
<b>7.3. Caracterización de los materiales.....</b>	<b>256</b>
7.3.1. Materiales sintetizados en medio acuoso.....	257
7.3.2. Materiales sintetizados en medio bifásico .....	270
7.3.3. Materiales calcinados .....	286
<b>7.4. Actividad catalítica de los materiales.....</b>	<b>296</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>300</b>

## 7.1. INTRODUCCIÓN

---

La gran versatilidad que ofrecen los materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  para la incorporación de un elevado número de heteroátomos por sustitución isomórfica, deriva de la posibilidad de reemplazar tanto átomos de Al(III) como de P(V) en su estructura. Además, la red  $\text{AlPO}_4$  permite la incorporación simultánea de diferentes heteroátomos, como es el caso de los denominados materiales MeAPSO, en los que se lleva a cabo la incorporación de silicio y un metal (Me) al mismo tiempo [1-3]. Esta estrategia resultó interesante en la incorporación de Ti(IV) en diferentes redes de silicoaluminofosfato (SAPO) [4-7], dando lugar a materiales TAPSO. Estos resultaron ser catalizadores más activos en la epoxidación de olefinas que sus homólogos TAPO sin silicio incorporado, empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, que puede competir con los sustratos orgánicos, más hidrofóbicos, por su adsorción y difusión a través de los canales de la red  $\text{AlPO}_4$  [4, 5]. Este resultado probablemente se deba a la presencia de centros de Ti(IV) en un entorno más silíceo y de dominios de silicio, con carga neutra, que podrían incrementar el carácter hidrofóbico de la red y reducir la acidez asociada a la incorporación de Ti(IV) preferiblemente en sitios de P(V) [8]. Por tanto, cabe pensar que la incorporación de silicio en materiales TAPO tiene efecto sobre los factores por los que, en principio, tienen una baja actividad catalítica y reduce la considerable diferencia entre su actividad y la de las Ti-zeolitas. Además, el contenido de silicio puede, en cierto modo, modular el carácter hidrofílico/hidrofóbico del material y, por tanto, dar lugar a catalizadores adecuados para la oxidación de diferentes agentes orgánicos y/o en presencia de diferentes disolventes [6].

De acuerdo con las observaciones realizadas en los estudios de actividad catalítica de los materiales TAPSO preparados con incorporación simultánea de iones de Si y de Ti(IV), resulta interesante aplicar esta misma estrategia a los materiales Ti(III)APO-5 diseñados en esta tesis. Por tanto, el objetivo principal de los estudios que se describen en este capítulo consiste en la síntesis y caracterización de materiales Ti(III)APO-5 en los que, además, se incorpora silicio como heteroátomo obteniéndose los materiales que se denominarán Ti(III)APSO-5. Para ello, se prepararon materiales con distinto contenido de silicio, mediante dos estrategias de síntesis descritas en materiales SAPO. Por un lado, los materiales Ti(III)APSO-5 se obtuvieron por introducción de silicio en geles preparados en medio acuoso y, por otro lado, se llevó a cabo su incorporación en un medio bifásico orgánico-acuoso. Esta última estrategia se ha aplicado en la síntesis de diferentes materiales SAPO, donde se ha observado que



se favorece la generación de islas de silicio hidrofóbicas, de tamaño no muy grande. Además, la presencia de un agente surfactante en la mezcla bifásica da lugar a la formación de cristales de tamaño más pequeño [9-13].

## **7.2. SÍNTESIS DE MATERIALES Ti(III)APSO-5**

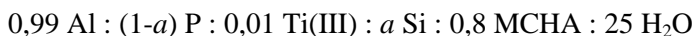
---

Todos los geles de síntesis se prepararon siguiendo el procedimiento experimental descrito en la sección 3.2.4 del capítulo 3 de esta tesis. Se emplearon  $\text{TiCl}_3$  en polvo y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuentes de iones de Ti(III) y de Si(IV), respectivamente. La preparación del gel hasta el llenado y el cierre de los autoclaves se llevaron a cabo bajo atmósfera controlada de nitrógeno en el interior de la bolsa de guantes, para evitar la oxidación de los iones de Ti(III) durante este proceso. El tratamiento hidrotérmico se llevó a cabo en estufa convencional a 175 °C durante dos tiempos de cristalización, 24 h y 48 h.

A continuación se profundiza en cada una de las dos estrategias de síntesis seguidas para la preparación de los materiales Ti(III)APSO-5.

### **7.2.1. Síntesis en medio acuoso**

En primer lugar, se estudia la influencia de la introducción de Si(IV) en los geles de síntesis en medio acuoso sobre las propiedades físico-químicas y catalíticas de los materiales Ti(III)APO-5. La preparación de los catalizadores mediante esta estrategia se llevó a cabo a través del procedimiento descrito anteriormente, con la siguiente composición general de gel:



La relación molar de Si y las condiciones de síntesis empleadas en cada experimento se resumen en la Tabla 7.1. El contenido de titanio se determinó en función de los resultados de actividad catalítica de los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 5. Se seleccionó una relación molar 0,01 Ti/(P+Si) como contenido de titanio, puesto que contenido bajos de este heteroátomo en los geles de

síntesis resultaron en materiales Ti(III)APO-5 con mayor actividad por centro de titanio.

La nomenclatura de las muestras preparadas sigue el siguiente patrón: Ti(III)S $a$ -medio-tiempo, donde  $a$  es un número entero correspondiente al contenido de silicio tal como se expresa en la composición molar multiplicado por 100, el medio se sustituye por una letra  $a$  que hace referencia al medio acuoso en el que se lleva a cabo la síntesis, y tiempo corresponde al tiempo de cristalización en horas (h). Así, la muestra denominada como Ti(III)S10-a-24h corresponde a la muestra obtenida con una relación molar de silicio  $a = 0,10$  tras 24 h de cristalización del gel preparado en medio acuoso.

**Tabla 7.1.** Relación molar de Si, condiciones de síntesis y propiedades de los sólidos tras el tratamiento hidrotérmico de los geles preparados en medio acuoso.

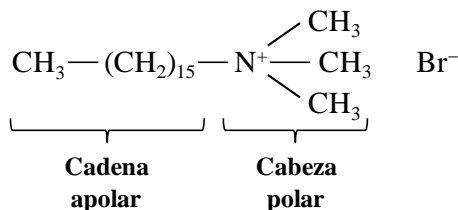
Muestra	$a$	$t / h$	$pH_{gel}$	$pH_{crist}^a$	Productos	$\eta$ sólido (%) <sup>b</sup>
Ti(III)S5-a-24h	0,05	24	6,9	8,9	AFI	15,7
Ti(III)S5-a-48h	0,05	48	6,9	8,4	AFI	14,1
Ti(III)S10-a-24h	0,10	24	7,0	8,3	AFI	13,1
Ti(III)S10-a-48h	0,10	48	7,0	8,3	AFI	14,7
Ti(III)S20-a-24h	0,20	24	7,2	8,3	AFI	14,8
Ti(III)S20-a-48h	0,20	48	7,2	8,0	AFI	11,9

<sup>a</sup>  $pH_{crist}$  corresponde al pH de las aguas madres tras el proceso de cristalización.

<sup>b</sup>  $\eta$  sólido se calcula como la masa de producto sólido obtenido respecto a la masa de gel correspondiente.

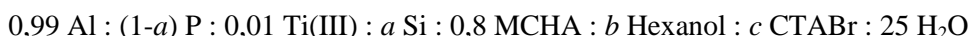
### 7.2.2. Síntesis en medio bifásico

La preparación de los geles de los materiales Ti(III)APO-5 con adición de silicio en medio bifásico requiere, además de la preparación del gel convencional, la preparación de la fase orgánica en paralelo que es añadida sobre la fase acuosa para formar el gel final. La fase orgánica contiene la fuente de silicio, hexanol como disolvente orgánico y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) (Figura 7.1) como surfactante para aumentar la superficie de contacto entre ambas fases mediante la creación de microemulsiones.



**Figura 7.1.** Estructura del surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

La concentración de surfactante empleada es superior a la necesaria para que pueda agregarse formando micelas, conocida como concentración micelar crítica reportada para una disolución acuosa a temperatura ambiente ( $9 \times 10^{-4}$  M para CTABr) [14]. No obstante, también se estudió el efecto de la adición de hexanol y de CTABr mediante la preparación de geles en ausencia de uno de estos dos agentes [10]. Los geles se prepararon con la siguiente composición molar:



La relación molar de Si, así como de hexanol y CTABr, en su caso, y las condiciones de síntesis empleadas en cada experimento se resumen en la Tabla 7.2. Al igual que en los materiales preparados en medio acuoso, el contenido de titanio se estableció en una relación molar  $0,01 \text{ Ti}/(\text{P}+\text{Si})$ , determinado en función de los resultados de actividad catalítica de los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 5.

El patrón de nomenclatura seguido para denominar las diferentes muestras preparadas en esta ocasión es: Ti(III)S $a$ -medio-disolvente surfactante-tiempo, siendo  $a$  un número entero correspondiente al contenido de silicio en la composición molar multiplicado por 100, el medio se sustituye por una letra  $b$  correspondiente al medio bifásico en el que se lleva a cabo la síntesis, disolvente se reemplaza por una  $h$  si el gel de síntesis se prepara en presencia de hexanol y surfactante se sustituye por una  $C$  si se prepara con CTABr, y tiempo se refiere al tiempo de cristalización en horas ( $h$ ). De este modo, la muestra denominada como Ti(III)S10- $b$ - $h$ -24h corresponde a la obtenida por cristalización del gel preparado con un contenido de silicio  $a = 0,10$ , en medio bifásico y en presencia de hexanol pero en ausencia de CTABr, durante 24 h.

**Tabla 7.2.** Relación molar de Si, condiciones de síntesis y propiedades de los sólidos tras el tratamiento hidrotérmico de los geles preparados en medio bifásico.

Muestra	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>t</i> / h	pH <sub>gel</sub>	pH <sub>crist</sub> <sup>a</sup>	Productos	ρ sólido (%) <sup>b</sup>
Ti(III)S10-b-h-24h	0,10	2,2		24	7,0	7,6	AFI	11,5
Ti(III)S10-b-h-48h	0,10	2,2		48	7,0	8,1	AFI	10,7
Ti(III)S10-b-hC-24h	0,10	2,2	0,036	24	7,1	8,4	AFI	12,9
Ti(III)S10-b-hC-48h	0,10	2,2	0,036	48	7,1	8,0	AFI	11,7
Ti(III)S10-b-C-24h	0,10		0,036	24	7,3	7,7	AFI	18,2
Ti(III)S10-b-C-48h	0,10		0,036	48	7,3	7,9	AFI	18,3
Ti(III)S20-b-h-24h	0,20	2,2		24	7,1	7,4	AFI	11,3
Ti(III)S20-b-h-48h	0,20	2,2		48	7,1	7,3	AFI	9,9
Ti(III)S20-b-hC-24h	0,20	2,2	0,036	24	7,2	7,4	AFI	13,1
Ti(III)S20-b-hC-48h	0,20	2,2	0,036	48	7,2	7,2	AFI	12,4
Ti(III)S20-b-C-24h	0,20		0,036	24	7,4	7,7	AFI	18,7
Ti(III)S20-b-C-48h	0,20		0,036	48	7,4	7,6	AFI	19,9

<sup>a</sup> pH<sub>crist</sub> se refiere al pH de las aguas madres tras el proceso de cristalización.

<sup>b</sup> ρ sólido se calcula como la masa de sólido obtenido respecto a la masa del gel.

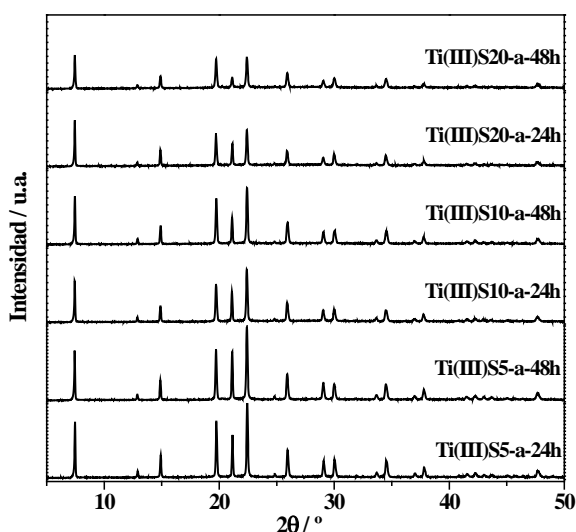
### 7.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

A continuación se describen las propiedades físico-químicas de los materiales preparados mediante las dos estrategias de síntesis para la adición de silicio. Todos los materiales Ti(III)APSO-5 descritos a lo largo de este capítulo se compararán con el material Ti(III)1p-0,8M-4h, descrito en el capítulo 4 de esta tesis, que fue preparado en condiciones similares de temperatura y composición molar, a excepción de la presencia de silicio, empleando la misma fuente de Ti(III) y el mismo ADE.

### 7.3.1. Materiales sintetizados en medio acuoso

#### Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos con adición de silicio en medio acuoso bajo las condiciones de síntesis indicadas en la Tabla 7.1, se muestran en la Figura 7.2. En todos los casos, los difractogramas presentan reflexiones intensas coincidentes con las correspondientes a la estructura AlPO-5 [15] y no se observan otras reflexiones propias de fases cristalinas adicionales. Con la introducción de silicio en el gel de síntesis la intensidad de las difracciones disminuye, indicativo de la obtención de muestras con menor cristalinidad a un tiempo de cristalización determinado. Este efecto ya ha sido observado en materiales de tipo SAPO-5, sin incorporación de átomos de titanio, pero preparados también en presencia de MCHA como agente director de estructura [16].



**Figura 7.2.** Difractogramas de rayos X de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso con diferentes contenidos de Si y dos tiempos de cristalización diferentes.

#### Análisis químico de ICP-OES

La Tabla 7.3 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante la técnica de ICP-OES de cada una de las muestras preparadas. Las

relaciones molares Si/Ti revelan un exceso de silicio con respecto a titanio. La cantidad de titanio incorporada en las muestras Ti(III)APSO-5 varía entre 0,08 y 0,26 átomos por celda unidad (c.u.) en la estructura AFI (24 átomos T/c.u.). A pesar de estar preparados con una misma concentración de este heteroátomo en el gel de síntesis, en las muestras Ti(III)S10-a-24h y Ti(III)S10-b-24h, la concentración de titanio resultó ser el doble que en las demás muestras. Por otro lado, la cantidad de silicio aumenta en los sólidos de acuerdo con su mayor concentración en el gel de síntesis, de modo que las muestras obtenidas tienen entre 0,40 y 3,34 átomos de silicio por celda unidad en función de su concentración en el gel. Por otro lado, la fracción molar de fósforo determinada indica que la concentración de éste se ve más afectada por la incorporación de silicio que la de aluminio, lo que sugiere el mecanismo MSIIa de sustitución de P(V) por Si(IV) predomina sobre el mecanismo MSIII de sustitución de un par Al(III)–P(V) por dos átomos de Si(IV). En general, las composiciones determinadas en los sólidos y las de los correspondientes geles se correlacionan bastante bien. La desviación de algunos valores puede derivarse de la complejidad de la incorporación simultánea de Ti(III) y Si(IV) en la red  $\text{AlPO}_4$ , ya que pueden tener lugar varios mecanismos de incorporación e incluso cierta competencia entre ambos heteroátomos.

**Tabla 7.3.** Relación molar de Si y P en los geles de síntesis y contenidos de Ti, Si, Al y P determinados por ICP-OES de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en medio acuoso. Los correspondientes valores del material Ti(III)1p-0,8M-4h, preparado en condiciones similares en ausencia de Si, también se incluyen.

Muestra	Gel <sup>a</sup>		Composición del sólido <sup>b</sup>				
	Si	P	Ti	Si	Al	P	Si/Ti
Ti(III)S5-a-24h	0,025	0,498	0,006	0,017	0,498	0,479	3,09
Ti(III)S5-a-48h	0,025	0,498	0,004	0,017	0,492	0,487	4,38
Ti(III)S10-a-24h	0,050	0,450	0,011	0,056	0,512	0,421	5,33
Ti(III)S10-a-48h	0,050	0,450	0,010	0,051	0,493	0,445	4,90
Ti(III)S20-a-24h	0,100	0,400	0,006	0,092	0,541	0,362	15,33
Ti(III)S20-a-48h	0,100	0,400	0,003	0,139	0,520	0,338	39,71
Ti(III)1p-0,8M-4h	0	1,00	0,005	0	0,505	0,490	0

<sup>a</sup> La composición general del gel era: 0,99 Al : (1-a) P : 0,01 Ti(III) : a Si : 0,8 MCHA : 25 H<sub>2</sub>O.

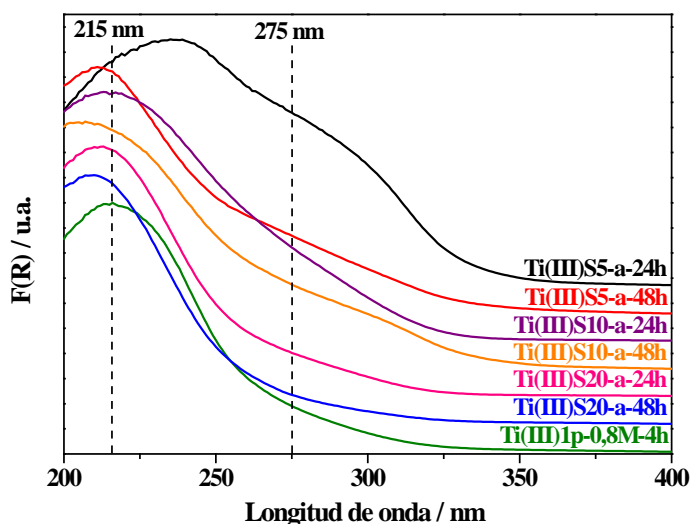
<sup>b</sup> Contenidos de Ti, Si, Al y P expresados considerando que la suma de todos es igual a 1, de tal modo que la composición corresponde a la fórmula general  $\text{TO}_2$ .

### **Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa**

En la Figura 7.3 se representa la región UV de los espectros de UV-visible, registrados mediante reflectancia difusa, de las muestras Ti(III)APSO-5 recogidas en la Tabla 7.1, tras el proceso de filtración y secado y expuestas al aire. En ningún caso se observan bandas significativas en el rango 330-350 nm como resultado de la formación indeseada de anatasa extrarred.

Al igual que los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 4, todas las muestras Ti(III)APSO-5 presentan color violeta inmediatamente después del tratamiento hidrotérmico y durante la filtración, pero adquieren color blanco-amarillento mientras se secan en contacto con el oxígeno atmosférico debido a la oxidación de Ti(III) a Ti(IV). Por tanto, los iones de titanio se encuentran en estado de oxidación 4+ en todas las muestras cuyos espectros se representan en la Figura 7.3, y no se detectan señales debidas a las transiciones d-d en la región visible (no mostrada) indicativas de la presencia de Ti(III). Todos los espectros están dominados por una banda intensa debida a la transferencia de carga desde los átomos de oxígeno de la red a los centros de Ti(IV) aislados y centrada entre 210 y 215 nm, con la única excepción de la muestra preparada con menor contenido de silicio al tiempo más corto de cristalización, Ti(III)S5-a-24h, cuyo espectro presenta una banda bastante ancha centrada en 235 nm, aproximadamente, y con una contribución muy importante en torno a 275 nm. Los espectros de UV se ven afectados tanto por el contenido de titanio como el de silicio en el sólido. Por un lado, las muestras en las que se produjo una mayor incorporación de titanio (Ti(III)S10-a-24h y Ti(III)S10-a-48h) según los resultados de análisis químicos (Tabla 7.3) tienen bandas más anchas y con una importante contribución en torno a 275 nm, de acuerdo con las observaciones realizadas en los espectros de los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 4 de esta tesis. Por otro lado, a medida que se incrementa el contenido de silicio en el material, la banda principal se hace más estrecha, con un desplazamiento de su máximo hacia el azul, y la segunda contribución centrada en 275 nm aproximadamente disminuye de intensidad. Este efecto se observa especialmente en las muestras con mayor contenido de silicio (Ti(III)S20-a-24h y Ti(III)S20-a-48h), que presentan bandas más estrechas y centradas a menor longitud de onda que el material Ti(III)1p-0,8M-4h, preparado sin incorporación de silicio y tras un tiempo de cristalización menor, de tan sólo 4 h. Como también se ha descrito en el apartado 4.3.1 del capítulo 4 de esta tesis, el tiempo de cristalización afecta al espectro de UV de los

materiales Ti(III)APO-5, ya que a tiempos largos es más probable la oxidación de Ti(III) a Ti(IV) y la formación de especies Ti–O–Ti que presumiblemente originan la contribución a 275 nm; en cambio, esto ocurre en menor medida en los materiales Ti(III)APSO-5, a pesar de que los tiempos de cristalización son considerablemente mayores. Este efecto pone de manifiesto la alteración que la incorporación de silicio ejerce sobre el entorno de coordinación de los centros de titanio, afectando no sólo a la posición del máximo de la banda, sino también a la intensidad de la segunda contribución, en torno a 275 nm. Las observaciones realizadas parecen indicar cierta similitud del entorno de titanio en las muestras Ti(III)APSO-5 al entorno encontrado en las Ti-zeolitas obtenidas en ausencia de aluminio [17], aunque esto no necesariamente implica la existencia de entornos  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ . Sin embargo, sugiere que algunos átomos de silicio podrían ser vecinos próximos de los iones de titanio en la estructura, dando lugar a entornos de coordinación tales como  $\text{Ti}(\text{OP})_3(\text{OSi})$ .

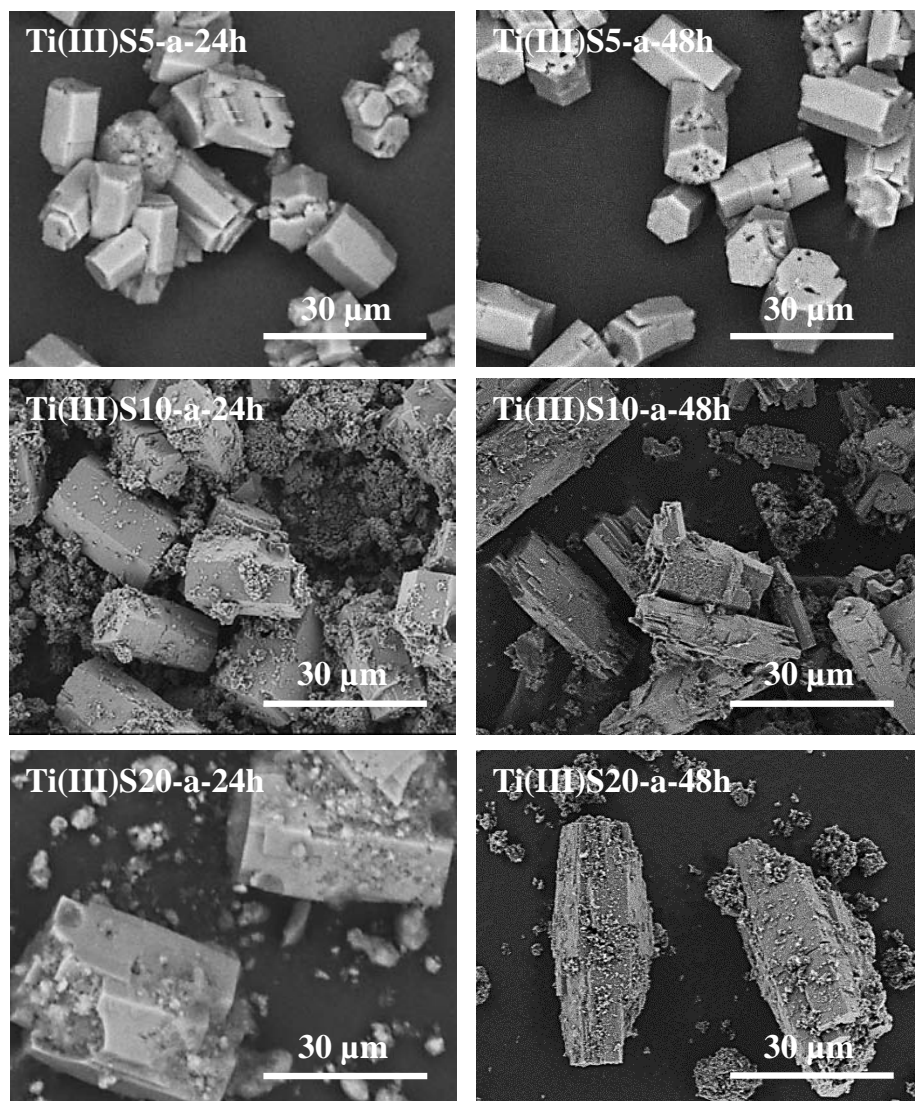


**Figura 7.3.** Región UV de los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso con diferentes contenidos de Si y dos tiempos de cristalización. Se representa el espectro de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h preparada en condiciones de síntesis similares pero en ausencia de Si para comparación. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.



### **Microscopía electrónica de barrido**

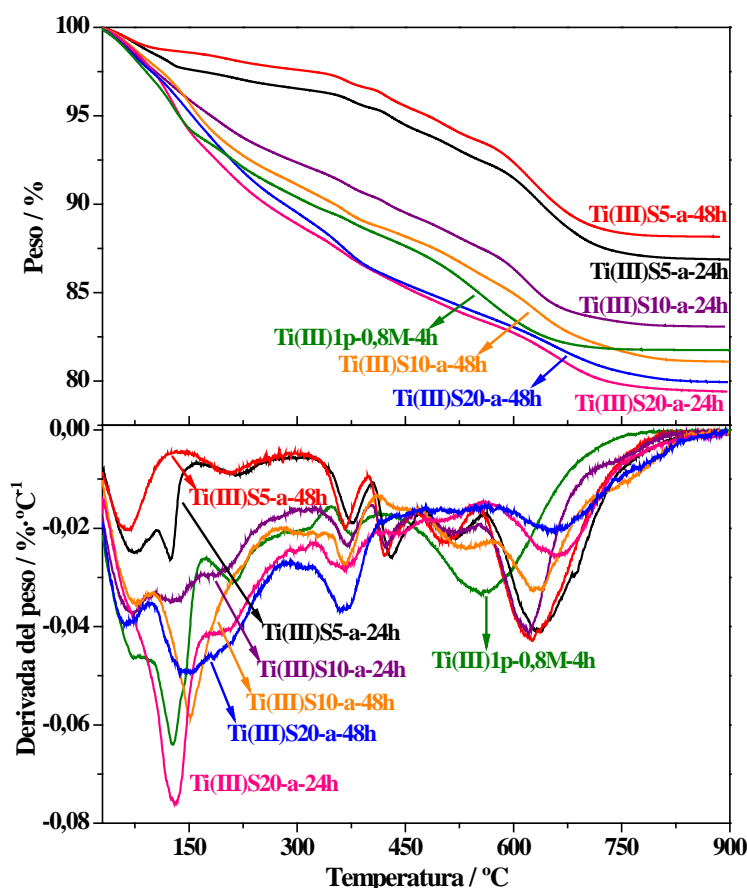
La morfología y el tamaño cristalino de las muestras se determinaron por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 7.4 se muestran las micrografías de cada una de las muestras sintetizadas. En todos los casos, los cristales presentan forma de prisma hexagonal, incluso las muestras con menor contenido de silicio en el gel, lo que sugiere que incluso pequeñas cantidades de silicio tienen un efecto importante en el proceso de cristalización, puesto que la muestra homóloga en ausencia de silicio (Ti(III)1p-0,8M-4h) se obtuvo como agregados esféricos de cristales en forma de barras (capítulo 4, Figura 4.10). En este sentido, se necesitan al menos 24 h de cristalización para obtener una cristalinidad aceptable en las muestras Ti(III)APSO-5, mientras que en el caso de las muestras Ti(III)APO-5 sin silicio sólo 4 h son suficientes. El tamaño de los cristales aumenta con la introducción de mayores concentraciones de silicio en el gel de síntesis, lo que indica que cantidades crecientes de silicio ralentizan el proceso de nucleación durante la cristalización. Este resultado también se correlaciona con lo observado en los materiales SAPO-5 preparados en ausencia de titanio [16]. Las muestras Ti(III)S5-a-24h y Ti(III)S5-a-48h están compuestas por cristales con una longitud de entre 15 y 25  $\mu\text{m}$ , mientras que los cristales de las muestras Ti(III)S20-a-24h y Ti(III)S20-a-48h alcanzan longitudes de hasta unos 50  $\mu\text{m}$ . Además, especialmente en estas dos últimas muestras, se observan restos de material presumiblemente amorfo adicional a los primas hexagonales, lo que concuerda la menor cristalinidad sugerida por los difractogramas de rayos X.



**Figura 7.4.** Micrografías de SEM de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso con diferentes contenidos de Si y dos tiempos de cristalización.

### **Análisis termogravimétrico y análisis químico elemental**

El contenido de material orgánico ocluido en el interior de los canales de los materiales preparados se determinó mediante análisis termogravimétrico (ATG), así como mediante análisis químico elemental de C, H y N (CHN).



**Figura 7.5.** Curvas de ATG (arriba) y DTG (abajo) de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en medio acuoso con diferentes contenidos de Si y diferentes tiempos de cristalización. Las curvas de ATG y DTG la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h se muestran también para comparación.

En la Figura 7.5 se representan las curvas de ATG y DTG de todos los materiales Ti(III)APSO-5 preparados en medio acuoso. En general, las pérdidas de peso siguen el patrón de los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 4 de esta tesis. Por debajo de 200 °C se pueden identificar dos pérdidas, una centrada en 60-75 °C y otra en el rango 100-200 °C, que se pueden atribuir a la desorción de agua simplemente ocluida en los canales de la fase AFI o retenida más fuertemente, respectivamente. La naturaleza de este segunda pérdida de peso se ha discutido en más profundidad en el caso de los materiales Ti(III)APO-5 sin silicio (capítulo 4, apartado 4.3.1) y ha sido asociada con los defectos producidos por la oxidación de Ti(III) a Ti(IV) en la red. Las pérdidas de peso detectadas por encima de 200 °C se atribuyen a

la descomposición y/o combustión de las especies orgánicas de MCHA empleadas como ADE ocluidas en los canales de la estructura. Debido a la complejidad de este proceso, se detectan varias pérdidas a diferentes temperaturas. En comparación con la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h, la diferencia más significativa provocada por la introducción de silicio es el incremento en más de 60 °C de la temperatura a la que se produce la pérdida principal de material orgánico (centrada entre 500 y 700 °C) y llegando incluso a incrementarse unos 100 °C en las muestras con mayor contenido de silicio. Esta considerable diferencia sugiere una fuerte retención de las especies orgánicas asociada con la incorporación de silicio, seguramente por la generación de cargas en la red que son compensadas por las moléculas de ADE protonadas. Además, de acuerdo con los valores recogidos en la Tabla 7.4, la pérdida total de moléculas orgánicas aumenta ligeramente con el contenido de dicho heteroátomo en los sólidos (Tabla 7.3). El número de moléculas de MCHA por celda unidad (c.u.) estimado a partir de los valores de pérdida de peso de la Tabla 7.4 varía entre 0,9 y 1,2 moléculas por celda unidad.

**Tabla 7.4.** Pérdidas de peso en los tres intervalos de temperatura principales y pérdida de peso total de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso con diferentes contenidos de Si y a diferentes tiempos de cristalización. También se muestran las pérdidas del material Ti(III)1p-0,8M-4h, preparado en ausencia de Si.

Muestra	Pérdida de peso de agua / % (T/°C) <sup>a</sup>		Pérdida de peso de ADE / % (T/°C) <sup>a</sup>	Pérdida de peso total / %
	T<100°C	100 < T < 200°C	T > 200°C	Total
Ti(III)S5-a-24h	1,45 (73)	1,28 (125)	10,38 (635)	13,11
Ti(III)S5-a-48h	1,75 (63)	-	10,09 (627)	11,84
Ti(III)S10-a-24h	2,38 (71)	3,18 (130)	11,35 (622)	16,91
Ti(III)S10-a-48h	2,08 (75)	4,40 (149)	12,40 (635)	18,88
Ti(III)S20-a-24h	2,43 (59)	5,52 (132)	12,60 (661)	20,55
Ti(III)S20-a-48h	2,57 (62)	4,54 (146)	12,94 (659)	20,05
Ti(III)1p-0,8M-4h	2,91 (67)	4,26 (127)	11,07 (556)	18,23

<sup>a</sup> Entre paréntesis se indica el máximo de la derivada en la curva de TG para cada pérdida considerada. En el caso de la pérdida de peso de ADE, se refiere a la temperatura de la pérdida principal.

El análisis químico de CHN de los materiales sintetizados confirma que las moléculas del agente orgánico MCHA empleado como ADE se incorporan íntegramente en el interior de los canales de la estructura AFI. Las relaciones C/N son bastante próximas a la de la molécula en estado libre (C/N=13), según los resultados

mostrados en la Tabla 7.5, exceptuando la muestra Ti(III)S20-a-24h, cuya relación C/N es menor de esperado. El contenido de orgánico total calculado por análisis de CHN es ligeramente menor que el determinado a partir de los resultados de ATG, probablemente debido a que las medidas de análisis químico pueden verse afectadas por el tamaño de los cristales, teniendo lugar una combustión incompleta del material orgánico cuando se encuentra ocluido en cristales muy grandes.

**Tabla 7.5.** Resultados de análisis químico elemental de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos de síntesis a partir de geles preparados en medio acuoso, relación C/N y contenido de ADE calculados. También se muestra el resultado del material Ti(III)1p-0,8M-4h, preparado en condiciones similares pero en ausencia de Si.

Muestra	C / % p/p	H / % p/p	N / % p/p	C/N	Contenido de ADE / %
Ti(III)S5-a-24h	7,90	1,64	0,73	12,7	9,9
Ti(III)S5-a-48h	7,63	1,54	0,69	12,9	9,6
Ti(III)S10-a-24h	7,10	2,04	0,70	11,9	8,9
Ti(III)S10-a-48h	9,95	2,26	0,90	13,0	12,4
Ti(III)S20-a-24h	7,60	2,43	0,94	9,4	9,5
Ti(III)S20-a-48h	7,71	2,41	0,73	12,3	9,7
Ti(III)1p-0,8M-4h	9,01	2,21	0,82	12,8	11,3

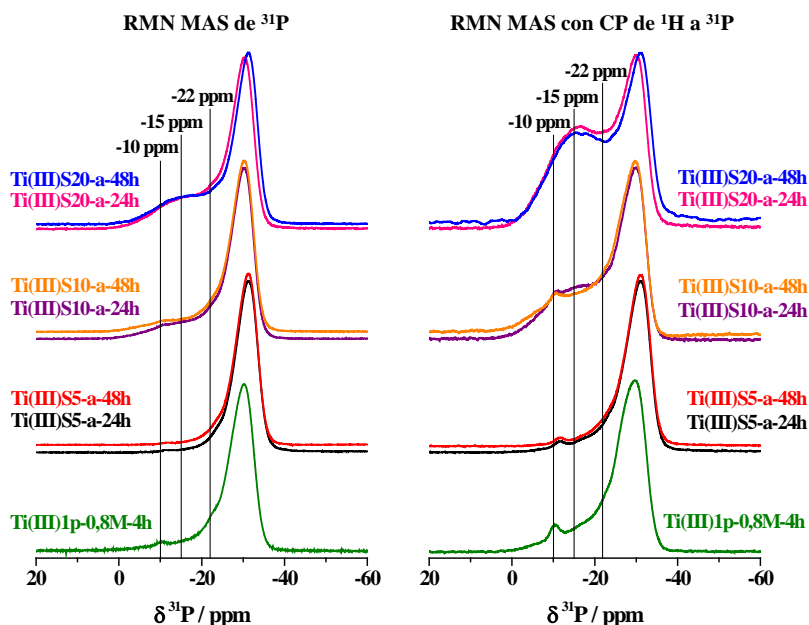
### **Espectroscopía de RMN MAS de $^{31}\text{P}$ , $^{27}\text{Al}$ y $^{29}\text{Si}$**

Las muestras descritas en este capítulo se caracterizaron también por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$ , además de  $^{29}\text{Si}$ , dada su presencia en estos materiales.

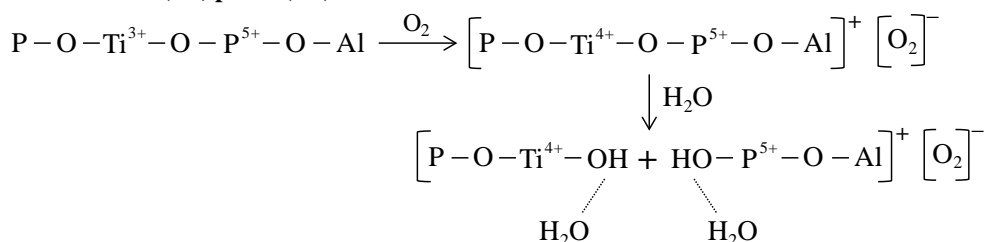
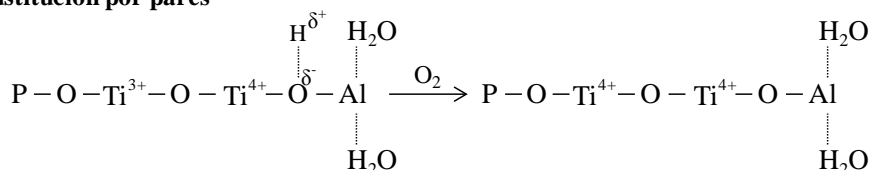
Los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  de los materiales Ti(III)APSO-5 preparados en medio acuoso con diferentes contenidos de silicio se muestran en la Figura 7.6. A primera vista, se observa que el tiempo de cristalización no produce cambios significativos en los espectros de los materiales. De manera similar al espectro de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h, todas las muestras estudiadas presentan una señal intensa a -30 ppm, correspondiente a átomos de fósforo en coordinación tetraédrica pertenecientes a la estructura, en entornos de 4 aluminios de tipo  $\text{P}(\text{OAl})_4$ , como se ha observado también en materiales AlPO-5 o TAPO-5 convencionales preparados con incorporación de Ti(IV) [18, 19]. Por otra parte, en los materiales Ti(III)APSO-5 también se detectan las componentes a

más bajo campo de la señal principal observadas en los materiales sintetizados en ausencia de silicio, a -10ppm y entre -15 y -18ppm y -25 y -27 ppm, ésta última como un hombro de la señal principal a -30 ppm, como se describió en el apartado 4.3.1 del capítulo 4. La componente a -10 ppm también se ha observado en el material AlPO-5 sintetizado en ausencia de titanio y silicio bajo condiciones de síntesis similares, empleando MCHA como ADE [20]. Por otro lado, mientras que el hombro detectado en el rango de -25 a -27 ppm se ha observado en los materiales TAPO-5 preparados tanto con fuentes de Ti(IV) como de Ti(III) en el gel de síntesis (capítulo 4, apartado 4.3.1), la componente a -15 ppm se ha relacionado con la incorporación de Ti(III) en la estructura de los materiales Ti(III)APO-5 y su intensidad aumenta con el contenido de titanio. Cuando el Ti(III) se oxida a Ti(IV) por el oxígeno atmosférico durante los procesos de filtración y secado de las muestras, es de esperar que no se produzca una migración de los iones de titanio, pero este cambio en el estado de oxidación tiene que producir ciertas alteraciones en la red para compensar la carga positiva generada. Este efecto debería ser muy similar en todas las muestras Ti(III)APSO-5 puesto que tienen un contenido de titanio similar (Tabla 7.3). Sin embargo, la intensidad de la señal a -15 ppm se incrementa sistemáticamente con el contenido de silicio, y el aumento de la intensidad de esta señal en los espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (Figura 7.6, derecha) revela que estos átomos de fósforo serían cercanos a núcleos  $^1\text{H}$  de muy baja movilidad, probablemente grupos P-OH. En un principio, el aumento de intensidad con el contenido de silicio puede parecer contradictorio o al menos inesperado. A diferencia del efecto producido en el espectro de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  por la incorporación de otros heteroátomos en posiciones de aluminio [20-25], así como de la incorporación de Ti(III), pero no de Ti(IV), tal y como se discutió en el capítulo 4 de esta tesis, la introducción de silicio en las redes  $\text{AlPO}_4$  no debe afectar a dicho espectro debido a la improbable existencia de enlaces P-O-Si en materiales de tipo SAPO [26-28]. Sin embargo, la tendencia de los iones de silicio a ocupar mayoritariamente posiciones de fósforo minimizaría la incorporación de titanio por pares que puede ocurrir en los materiales Ti(III)APO-5, puesto que los iones de Ti(III) son susceptibles de ser oxidados durante el tratamiento hidrotérmico, de acuerdo con uno de los mecanismos de sustitución propuestos en el capítulo 4 y mostrado en la Figura 7.7. Según esta interpretación, la contribución relativa de la componente en torno a 275 nm en el espectro de UV, que recientemente ha sido reasignada a la presencia de unidades Ti-O-Ti en la red  $\text{AlPO}_4$  [29, 30], decrece a medida que el contenido de silicio en los materiales Ti(III)APSO-5 aumenta (Figura 7.3). Este efecto

sugiere que se favorece la incorporación de titanio de manera aislada en sitios de aluminio, dando lugar a grupos Ti–OH y P–OH una vez que los centros de Ti(III) se oxidan por el oxígeno atmosférico (Figura 7.7).



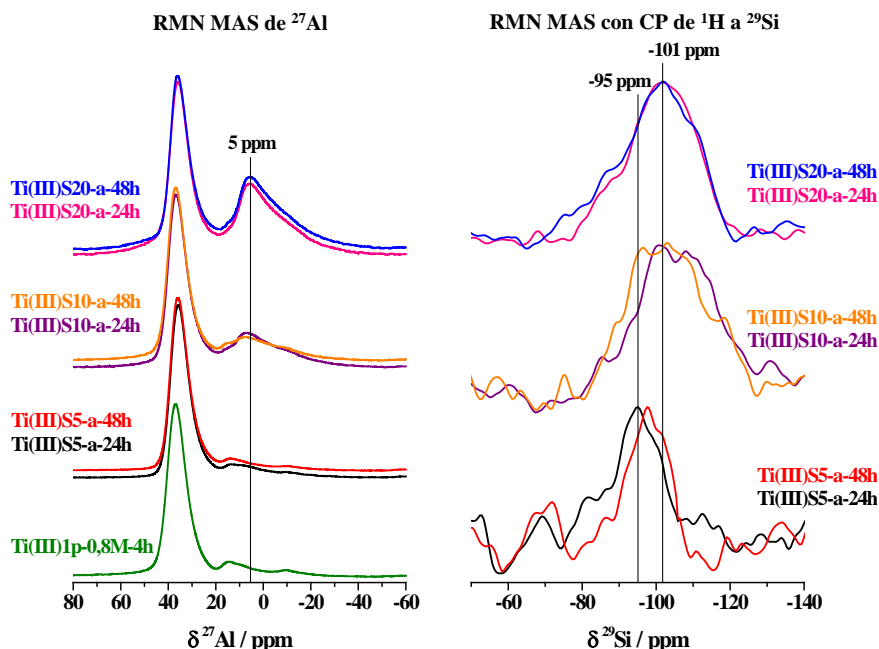
**Figura 7.6.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas de síntesis a partir de geles preparados en medio acuoso con diferentes contenidos de Si y dos tiempos de cristalización. Se representa también el espectro de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h preparada en condiciones similares, pero en ausencia de Si, para comparación. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

**Sustitución de Al(III) por Ti(III) aislado****Sustitución por pares**

**Figura 7.7.** Mecanismos de incorporación de Ti(III) en la red  $\text{AlPO}_4$  propuestos en el capítulo 4 de esta tesis.

En la Figura 7.8 (izquierda) se muestran los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso. Todos los espectros contienen en una señal intensa en torno a 36-37 ppm correspondiente a los átomos de aluminio tetraédricos en entornos  $\text{Al}(\text{OP})_4$  de los materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  [22] y, además, presentan otras señales a campo más alto. De acuerdo con los espectros de los materiales Ti(III)APO-5 (capítulo 4, apartado 4.3.1), existe una correlación directa entre la intensidad de la señal a -15 ppm en los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$ , que se incrementa al aplicar una secuencia de polarización cruzada, y la intensidad de la banda centrada en torno a 5 ppm en los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$ . Esta señal aparece en la región tradicionalmente asignada a átomos de aluminio penta- o hexacoordinados y su intensidad aumenta sistemáticamente con el contenido de titanio en los materiales Ti(III)APO-5, pero en este caso lo hace con el contenido de silicio, siendo el contenido de titanio similar. Esto sugiere que la introducción de silicio de algún modo resalta el efecto producido por la incorporación de Ti(III), de manera similar a lo observado al aumentar directamente la concentración de este último.





**Figura 7.8.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$  (derecha) de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas de síntesis a partir de geles preparados en medio acuoso con diferentes contenidos de Si y dos tiempos de cristalización. Para comparación, se muestra el espectro de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  del material Ti(III)1p-0,8M-4h, sintetizado bajo condiciones similares pero en ausencia de Si. La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas.

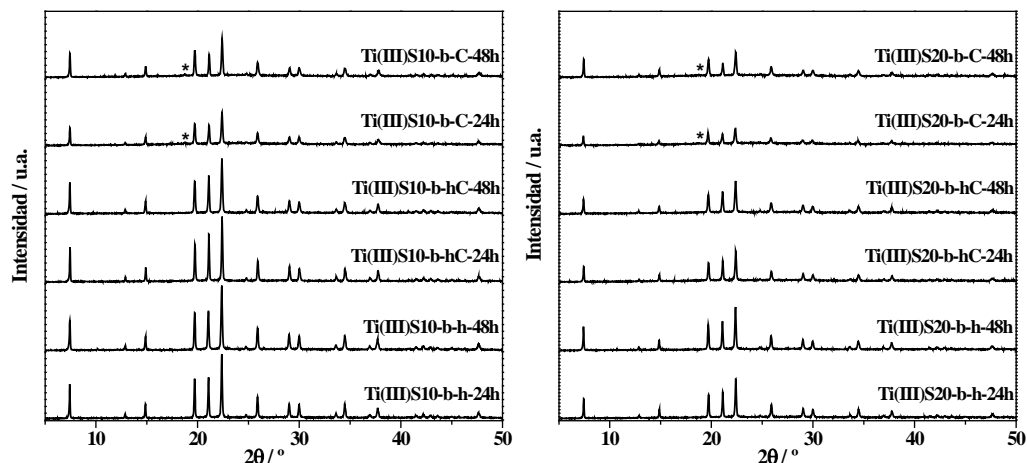
La incorporación de los átomos de silicio se estudió por espectroscopía de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$  y los espectros registrados se representan en la Figura 7.8 (derecha). Los espectros de las muestras con los dos contenidos de silicio más altos consisten en bandas anchas, que abarcan diferentes contribuciones solapadas atribuidas a los diferentes entornos de silicio,  $\text{Si}(n\text{Al}, 4-n\text{Si})$ . Estos entornos son generados por los dos posibles mecanismos de incorporación de este heteroátomo [13, 28, 31, 32], bien como silicio aislado rodeado por cuatro aluminios o bien reemplazando pares P–Al y dando lugar a las denominadas “islas o dominios de silicio” de diferente tamaño. Las bandas anchas observadas están centradas en -101 ppm, aproximadamente, cerca del desplazamiento químico correspondiente a entornos  $\text{Si}(2\text{Al}, 2\text{Si})$ , lo que indica la presencia de islas de silicio de tamaño relativamente pequeño. Por tanto, es posible que exista cierta interacción entre algunos iones de titanio y silicio, pero los entornos  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  son bastante improbables. Esta interpretación se correlaciona con el desplazamiento de la banda principal observado

en los espectros de UV (Figura 7.3). En cuanto a las muestras con el contenido de silicio más bajo, los dos espectros están ligeramente desplazados hacia campo más bajo indicando la presencia de islas de silicio aún menores e incluso de átomos de silicio aislados. Por tanto, el mecanismo de incorporación de silicio varía con su concentración.

### 7.3.2. Materiales sintetizados en medio bifásico

#### **Difracción de rayos X**

Los difractogramas de rayos X de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos con adición de silicio a partir de geles preparados en medio bifásico y bajo las condiciones de síntesis indicadas en la Tabla 7.2, se representan en la Figura 7.9. En todos los casos, se observan difracciones intensas que coinciden con las correspondientes a la fase AFI [15]. Únicamente en las muestras preparadas en presencia de surfactante pero en ausencia de hexanol aparece un pico de difracción (señalado con un asterisco en la Figura 7.9) de baja intensidad correspondiente a una fase cristalina adicional que no se pudo identificar. La introducción de una mayor cantidad de silicio en el gel de síntesis provoca la disminución de la intensidad de las difracciones de la fase AFI, indicativo de la obtención de muestras con menor cristalinidad a un tiempo de cristalización determinado y bajo las mismas condiciones de síntesis estudiadas, en presencia del disolvente orgánico y/o del surfactante empleado. Este efecto producido por la adición de silicio se observó en las muestras preparadas en medio acuoso y se ha observado también en materiales de tipo SAPO-5 preparados empleando MCHA como agente director de estructura, sin la incorporación de átomos de titanio [16].



**Figura 7.9.** Difractogramas de rayos X de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico con una relación molar de Si/(Si+P)  $a = 0,1$  (izquierda) y  $a = 0,2$  (derecha), en presencia de hexanol y/o CTABr y a dos tiempos de cristalización diferentes.

### Análisis químico de ICP-OES

Los resultados de los análisis químicos de ICP-OES de los sólidos obtenidos se recogen en la Tabla 7.6. De acuerdo con los resultados mostrados, el número de átomos de titanio incorporados por celda unidad (c.u.) en estas muestras varía entre 0,06 y 0,23 átomos por celda en la estructura AFI (24 átomos T/c.u.). Con ambos contenidos de silicio se observa una misma tendencia en el contenido de titanio. Las muestras en las que éste es ligeramente mayor son las preparadas sólo con hexanol, a continuación las obtenidas con hexanol y surfactante, y los menores contenidos se determinan en las muestras preparadas únicamente con surfactante. Por otro lado, la cantidad de silicio incorporada se encuentra entre 0,95 y 1,22 átomos por celda unidad en las muestras con menor relación molar de silicio en el gel ( $a = 0,1$ ) y entre 2,34 y 3,40 en las muestras con mayor concentración ( $a = 0,2$ ). En la mayoría de las muestras, su concentración en los sólidos aumenta ligeramente con el tiempo de cristalización. En cualquier caso, la relación Si/Ti indica en cualquier caso un importante exceso de silicio respecto a titanio. En general, las composiciones de los sólidos determinadas por análisis químico son similares a las de los correspondientes geles, pero al igual que en las muestras preparadas en medio acuoso se pueden

observar algunas desviaciones, probablemente como consecuencia de la complejidad del sistema al tratar de incorporar simultáneamente Ti(III) y Si(IV).

**Tabla 7.6.** Relación molar de Si y P en los geles de síntesis y contenidos de Ti, Si, Al y P determinados por ICP-OES de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en diferentes condiciones de medio bifásico.

Muestra	Gel <sup>a</sup>		Composición del sólido <sup>b</sup>				
	Si	P	Ti	Si	Al	P	Si/Ti
Ti(III)S10-b-h-24h	0,05	0,45	0,008	0,040	0,534	0,418	4,94
Ti(III)S10-b-h-48h	0,05	0,45	0,009	0,051	0,482	0,457	5,37
Ti(III)S10-b-hC-24h	0,05	0,45	0,005	0,041	0,543	0,411	8,20
Ti(III)S10-b-hC-48h	0,05	0,45	0,007	0,051	0,520	0,422	7,21
Ti(III)S10-b-C-24h	0,05	0,45	0,003	0,043	0,554	0,401	14,33
Ti(III)S10-b-C-48h	0,05	0,45	0,003	0,041	0,546	0,410	13,66
Ti(III)S20-b-h-24h	0,10	0,40	0,006	0,107	0,556	0,330	17,92
Ti(III)S20-b-h-48h	0,10	0,40	0,006	0,099	0,536	0,359	16,41
Ti(III)S20-b-hC-24h	0,10	0,40	0,004	0,097	0,585	0,314	24,38
Ti(III)S20-b-hC-48h	0,10	0,40	0,005	0,121	0,565	0,309	24,20
Ti(III)S20-b-C-24h	0,10	0,40	0,003	0,105	0,570	0,322	42,00
Ti(III)S20-b-C-48h	0,10	0,40	0,003	0,119	0,528	0,351	47,17

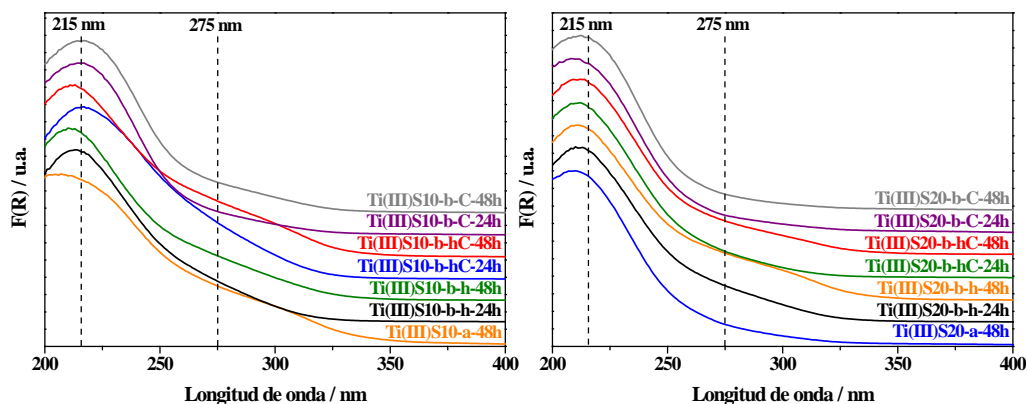
<sup>a</sup> Composición general del gel: 0,99 Al : (1-a) P : 0,01 Ti(III) : a Si : 0,8 MCHA : b Hexanol : c CTABr : 25 H<sub>2</sub>O.

<sup>b</sup> Contenidos de Ti, Si, Al y P expresados considerando que la suma de los cuatro es igual a 1, de manera que la composición corresponde a la fórmula general TO<sub>2</sub>.

### **Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa**

La región UV de los espectros de UV-visible de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en medio bifásico, se representan en la Figura 7.10. Los espectros se registraron por reflectancia difusa en las muestras expuestas al aire durante el proceso de filtración y secado, por tanto, el Ti(III) presente debe haber sido oxidado a Ti(IV) por el oxígeno atmosférico, como indica su color blanco-amarillento. La ausencia de anatasa extrarred se confirma por la inexistencia de bandas significativas en la región de 330 a 350 nm. En la Figura 7.10 además se muestran los espectros de las muestras obtenidas en medio acuoso al tiempo más largo de cristalización y con la misma relación molar de silicio en el gel de síntesis que las de

los espectros representados, Ti(III)S10-a-48h ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P})=0,1$ ) en la Figura 7.9 (izquierda) y Ti(III)S20-a-48h ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P})=0,2$ ) en la Figura 7.9 (derecha).



**Figura 7.10.** Región UV de los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles en medio bifásico con una relación molar de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P})$   $a = 0,1$  (izquierda) y  $a = 0,2$  (derecha), en presencia de hexanol y/o CTABr y a dos tiempos de cristalización. Se muestran también los espectros de las muestras sintetizadas en medio acuoso con las mismas relaciones molares de Si en el gel para comparación. La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

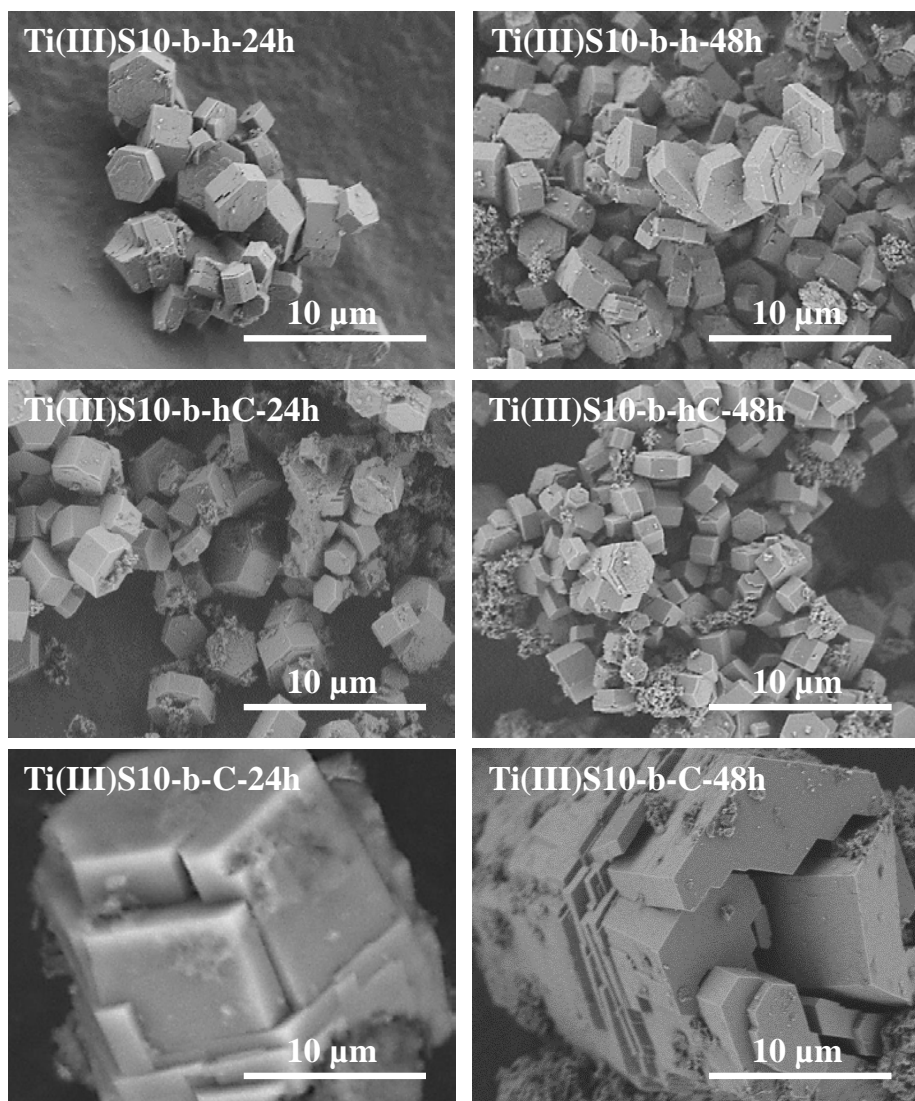
Todos los espectros presentan una banda intensa centrada en el rango 210–215 nm, correspondiente a la transferencia de carga que se produce desde los átomos de oxígeno de la red a los centros aislados de Ti(IV). En general, en los espectros de las muestras con mayor contenido de silicio (Figura 7.10 (derecha)) esta banda es ligeramente más estrecha y se encuentra centrada a menor longitud de onda, de acuerdo con las muestras preparadas en medio acuoso descritas en el apartado anterior de este capítulo. Además, la contribución observada en torno a 275 nm es menos pronunciada y, como ya se describió en los materiales Ti(III)APO-5 en el capítulo 4, en todos los casos se ve afectada por el tiempo de cristalización. La oxidación de Ti(III) a Ti(IV) puede ocurrir en mayor proporción tras un tiempo de cristalización más largo y, en consecuencia, es más probable la formación de los pares Ti–O–Ti, en principio responsables de dicha contribución en torno a 275 nm [29, 30]. Especialmente las muestras de mayor concentración de silicio presentan espectros bastante similares al de la muestra homóloga preparada en medio acuoso, aunque aquellas preparadas en presencia de hexanol y tras 48 h de cristalización poseen otra

pequeña componente centrada en torno a 300 nm. No obstante, el efecto producido por la incorporación de silicio es semejante en ambos tipos de muestras Ti(III)APSO-5, y se deduce que el entorno de titanio se ve afectado por la presencia de silicio en posiciones cercanas.

### **Microscopía electrónica de barrido**

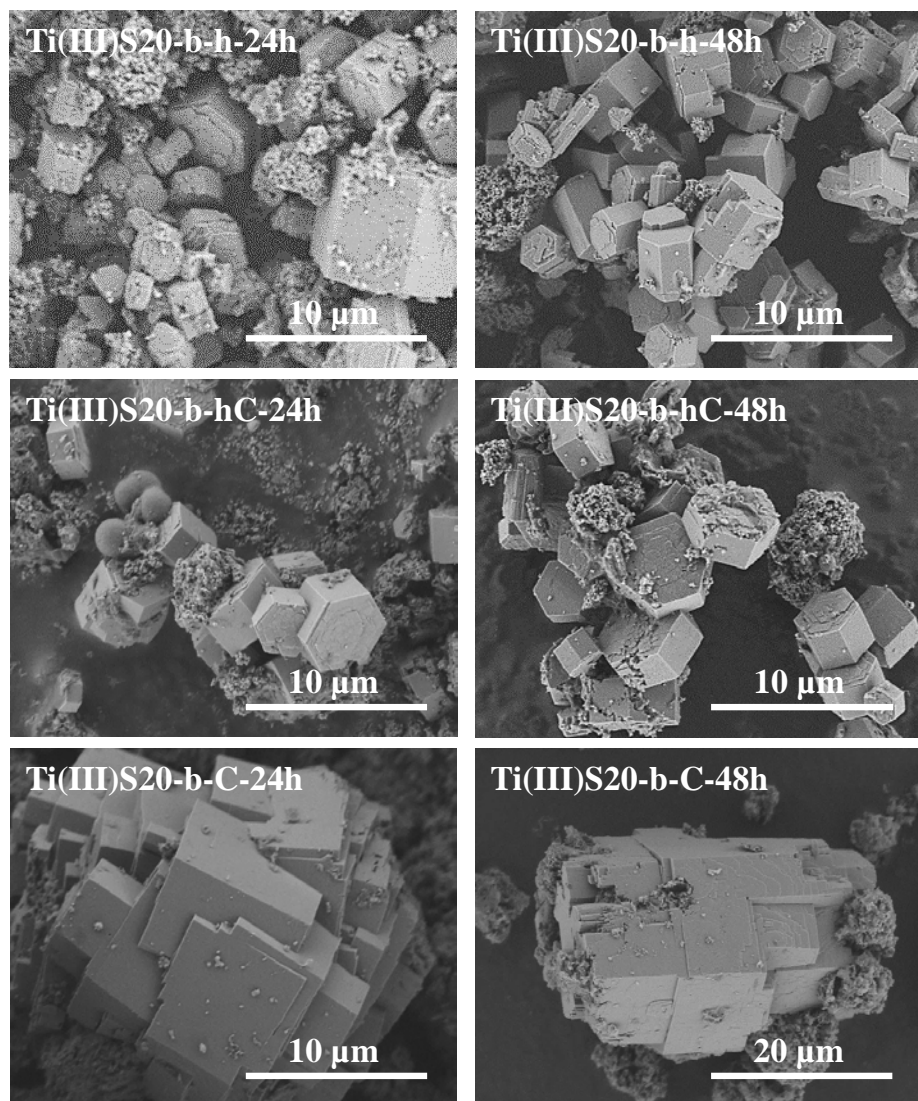
El tamaño y la morfología cristalinos se estudiaron por microscopía electrónica de barrido. Las micrografías de las muestras Ti(III)APSO-5 preparadas en medio bifásico con una relación molar de silicio en el gel  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,1$  se presentan en la Figura 7.11, y con una relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$  en la Figura 7.12.

Los cristales de todas las muestras tienen forma de prismas o placas hexagonales y, como ya se observó en los materiales preparados en medio acuoso, el tamaño aumenta ligeramente con el contenido de silicio, bajo unas mismas condiciones de síntesis. Así mismo, la presencia de hexanol o de éste junto con el surfactante, también afecta notablemente al tamaño cristalino, dando lugar a la formación de cristales más pequeños, placas hexagonales con tamaños de unos 5  $\mu\text{m}$  de ancho y de 2-5  $\mu\text{m}$  de grosor en las muestras de relación molar de silicio  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$ . Sin embargo, en las síntesis realizadas con adición únicamente de surfactante se formaron agregados cristalinos, en forma de prisma hexagonal, con tamaños del orden de 15-20  $\mu\text{m}$  de largo para la misma relación de silicio tras 24 h de cristalización y de hasta 40  $\mu\text{m}$  tras 48 h. Por tanto, en este sistema, la presencia de hexanol juega un papel importante en la reducción del tamaño cristalino, mientras que la influencia del surfactante en ausencia del disolvente orgánico es pequeña respecto a las muestras descritas en el apartado anterior para la incorporación de silicio en medio acuoso, en ausencia tanto de hexanol como de surfactante.



**Figura 7.11.** Micrografías de SEM de los materiales Ti(III)APSO-5 sintetizados a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico, en presencia de hexanol y/o CTABr, con una relación molar de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,1$  y a dos tiempos de cristalización.





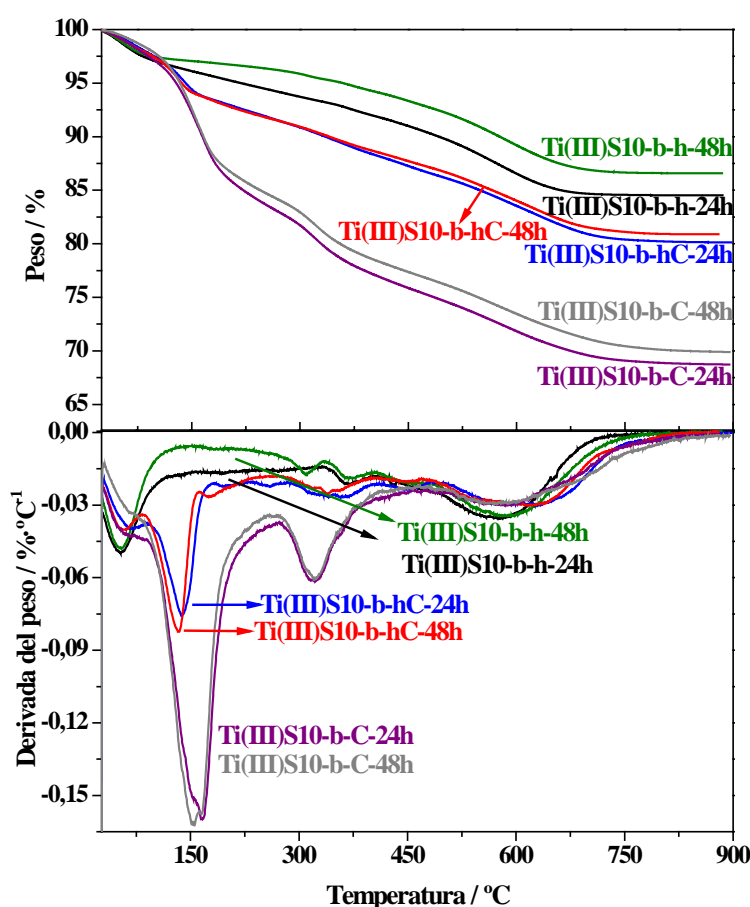
**Figura 7.12.** Micrografías de SEM de los materiales Ti(III)APSO-5 sintetizados a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico, en presencia de hexanol y/o CTABr, con una relación molar de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$  y a dos tiempos de cristalización.

### **Análisis termogravimétrico y análisis químico elemental**

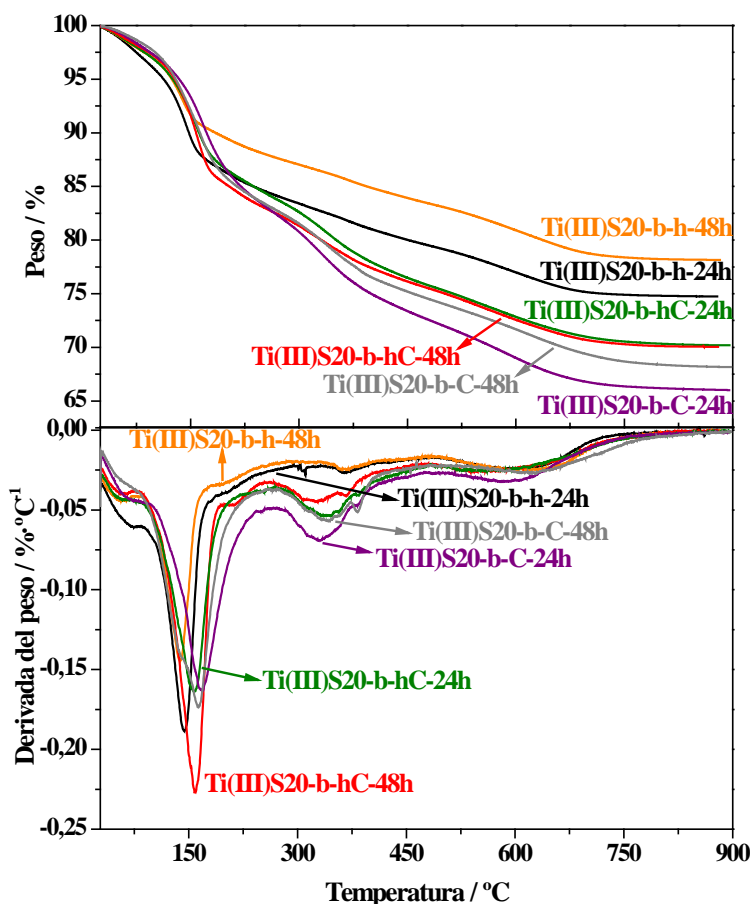
Mediante análisis termogravimétrico (ATG) y análisis químico elemental de C, H y N (CHN) se determinó la cantidad de material orgánico ocluida en los canales de los materiales preparados.



En las Figuras 7.13 y 7.14 se representan las curvas de ATG y DTG de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en medio bifásico con una relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,1$  y  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$ , respectivamente. En ambos casos, se observan cuatro pérdidas de peso principales, dos de ellas por debajo de 200 °C y las otras dos por encima de esta temperatura, que corresponden a la desorción del material orgánico. De manera similar a los materiales Ti(III)APSO-5 preparados en medio acuoso, la pérdida de peso debida al material orgánico se incrementa ligeramente con el contenido de Si en los sólidos obtenidos bajo unas mismas condiciones de síntesis (Tabla 7.9).



**Figura 7.13.** Curvas de ATG (arriba) y DTG (abajo) de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico con una relación molar de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,1$ , en presencia de hexanol y/o CTABr y a dos tiempos de cristalización.



**Figura 7.14.** Curvas de ATG (arriba) y DTG (abajo) de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico con una relación molar de Si/(Si+P) = 0,2, en presencia de hexanol y/o CTABr y a dos tiempos de cristalización.

Además, de acuerdo con los resultados recogidos en la Tabla 7.9, para un contenido de silicio dado, la presencia de CTABr también produce un aumento notable de la pérdida de peso por encima de 200 °C. Estos valores, mayores que los determinados en las muestras preparadas en medio acuoso, sugieren la presencia de especies orgánicas adicionales, probablemente de surfactante, en los materiales. Es posible que la pérdida registrada en el rango 265-400 °C corresponda a las moléculas de CTABr que tras la síntesis han quedado retenidas en las muestras preparadas en presencia de este agente. La presencia del surfactante catiónico, con una cabeza polar, probablemente llevará asociada la presencia de un número adicional de moléculas de agua. Esto podría justificar la mayor pérdida de peso en el rango 100-200 °C, con respecto a las muestras obtenidas con el mismo contenido de silicio en ausencia tanto

de hexanol como de surfactante. Sin embargo, esta segunda pérdida también es importante en las muestras Ti(III)S20-b-h-24h y Ti(III)S20-b-h-48h, donde la asignación a moléculas de agua coordinadas a la cabeza hidrofílica del surfactante no es válida, ya que éste no se adicionó a los correspondientes geles de síntesis. Por tanto, también es probable que en este sistema la pérdida de peso entre 100 y 200 °C tenga una contribución debida a la presencia de moléculas de hexanol, cuyo punto de ebullición es 158 °C.

**Tabla 7.9.** Pérdidas de peso determinadas a partir de los análisis termogravimétricos en los tres intervalos de temperatura principales y pérdida de peso total de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en diferentes condiciones de medio bifásico con dos contenidos de Si y dos tiempos de cristalización.

Catalizador	Pérdida de peso de agua y/o hexanol / %		Pérdida de peso de orgánico / %	Pérdida de peso total / %
	T < 100°C	100 < T < 200°C	T > 200°C	Total
Ti(III)S10-b-h-24h	4,62		10,76	15,38
Ti(III)S10-b-h-48h	3,19		10,14	13,33
Ti(III)S10-b-hC-24h	2,58	4,41	12,86	19,85
Ti(III)S10-b-hC-48h	2,60	4,48	11,96	19,04
Ti(III)S10-b-C-24h	2,96	10,90	17,40	31,26
Ti(III)S10-b-C-48h	2,25	10,85	17,01	30,11
Ti(III)S10-a-48h	2,08	4,40	12,40	18,88
Ti(III)S20-b-h-24h	4,06	9,66	11,52	25,24
Ti(III)S20-b-h-48h	3,08	7,37	11,31	21,76
Ti(III)S20-b-hC-24h	3,18	10,24	16,37	29,79
Ti(III)S20-b-hC-48h	2,79	11,98	15,10	29,87
Ti(III)S20-b-C-24h	2,77	10,74	20,47	33,98
Ti(III)S20-b-C-48h	2,44	11,77	17,63	31,84
Ti(III)S20-a-48h	2,57	4,54	12,94	20,05

Los análisis químicos de CHN de los materiales estudiados proporcionan la relación C/N del material orgánico presente en cada una de las muestras. La relación C/N de la molécula de MCHA empleada como ADE es 13, por lo que una relación superior a este valor indicaría la presencia de CTABr, cuya relación C/N es 19. Por tanto, los resultados recogidos en la Tabla 7.10 certifican la presencia de moléculas de CTABr en aquellos materiales preparados adicionando este surfactante al gel de síntesis. De acuerdo con lo observado en los análisis termogravimétricos (Tabla 7.5),

el contenido de orgánico, en general, es mayor que en las muestras de medio acuoso, especialmente, en los materiales preparados en presencia de CTABr. La pérdida total de material orgánico, determinado tanto por ATG como por análisis CHN, en dichos materiales es mayor de lo que podría estar ocluido en los canales de la estructura AFI, por tanto, es probable que las moléculas de surfactante se encuentren en mesoporos o en la superficie externa de los cristales, lo que debería verse reflejado en las propiedades texturales de las muestras.

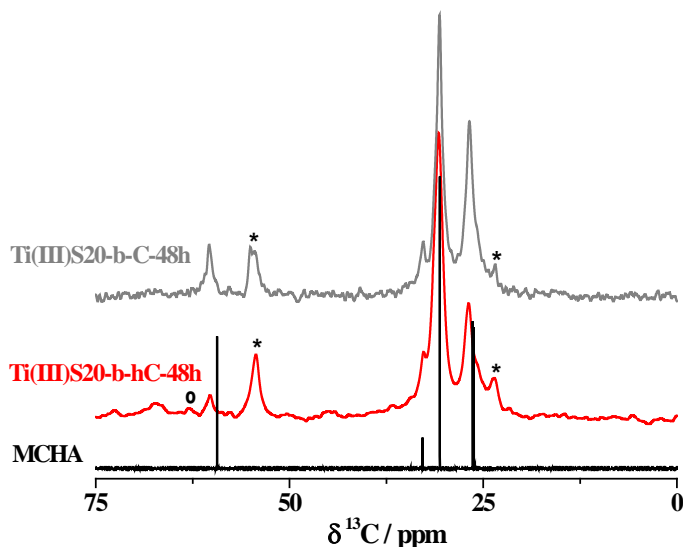
**Tabla 7.10.** Resultados de análisis químico elemental de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos de síntesis a partir de geles preparados en medio bifásico con dos contenidos de Si y dos tiempos de cristalización, relación C/N y contenido de orgánico calculados.

Catalizador	C / % p/p	H / % p/p	N / % p/p	C/N	Contenido de orgánico / %
Ti(III)S10-b-h-24h	6,71	1,87	0,77	10,15	8,39
Ti(III)S10-b-h-48h	7,19	1,66	0,86	9,80	8,99
Ti(III)S10-b-hC-24h	10,49	2,42	1,01	12,17	13,12
Ti(III)S10-b-hC-48h	8,73	2,13	0,88	11,57	10,92
Ti(III)S10-b-C-24h	18,28	3,71	1,53	13,98	22,87
Ti(III)S10-b-C-48h	18,45	3,64	1,52	14,20	23,08
Ti(III)S20-b-h-24h	9,48	2,58	0,97	11,46	11,86
Ti(III)S20-b-h-48h	8,13	2,34	0,83	11,48	10,16
Ti(III)S20-b-hC-24h	15,04	3,65	1,14	15,45	18,82
Ti(III)S20-b-hC-48h	15,10	3,42	1,20	14,74	18,89
Ti(III)S20-b-C-24h	18,12	4,13	1,45	14,62	22,66
Ti(III)S20-b-C-48h	18,36	3,82	1,51	14,23	22,97

### **Espectroscopía de RMN MAS de $^{13}\text{C}$ , $^{31}\text{P}$ , $^{27}\text{Al}$ y $^{29}\text{Si}$**

Con objeto de confirmar la presencia de CTABr y hexanol en los cristales de los materiales Ti(III)APSO-5 preparados con adición de surfactante, se registraron los espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  de las muestras Ti(III)S20-b-hC-48h y Ti(III)S20-b-C-48h. En la Figura 7.15 se representan dichos espectros junto con el de la molécula de MCHA en disolución. Aunque algunas de las señales observadas coinciden con las de la amina MCHA, las bandas señaladas con un asterisco, en torno a 23,4 y 54,3 ppm, pueden asignarse a los iones de  $\text{CTA}^+$  [10]. Estas señales corresponden, respectivamente, al tercer carbono de la cadena hidrocarbonada y a los metilos unidos al nitrógeno en el grupo polar de la molécula de  $\text{CTA}^+$ , representada en

la Figura 7.1. Por otro lado, la mayoría de las señales correspondientes al hexanol en la muestra Ti(III)S20-b-hC-48h también podrían estar solapadas con las señales de MCHA y  $\text{CTA}^+$ , pero la banda en torno a 62,8 ppm (señalada con un círculo en la Figura 7.15), puede asignarse al carbono unido al grupo alcohol [33].

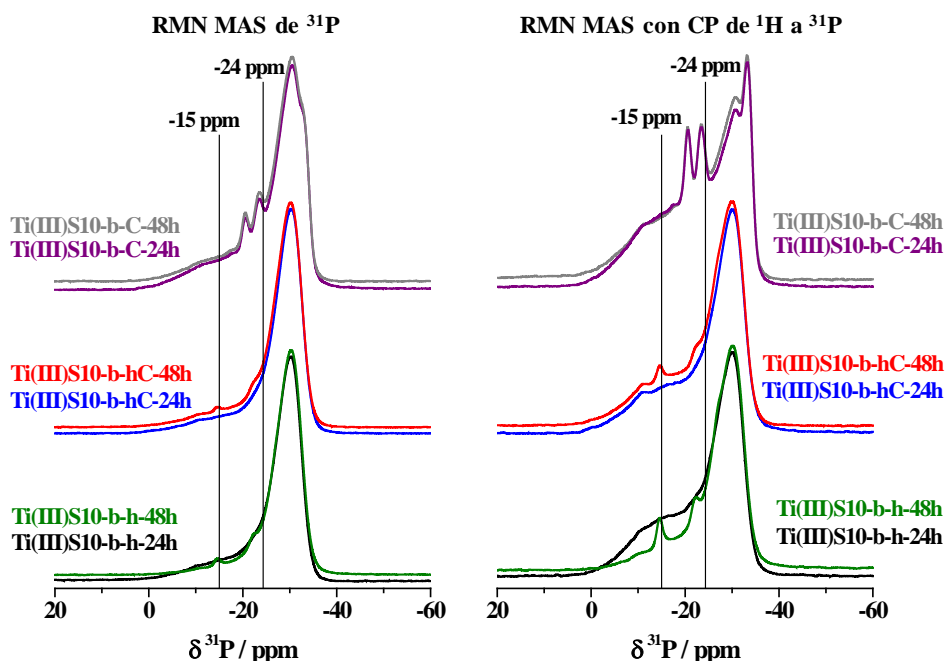


**Figura 7.15.** Espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a tiempo más largo de cristalización, con una relación molar de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$ , en presencia de CTABr y tanto en presencia como en ausencia de hexanol. Se muestra el espectro de la molécula de MCHA en disolución para comparación. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas. Los asteriscos y el círculo indican bandas características de  $\text{CTA}^+$  y hexanol, respectivamente.

Al igual que las muestras obtenidas a partir de geles preparados en medio acuoso, los materiales obtenidos en medio bifásico también se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN con giro al ángulo mágico (MAS) de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ .

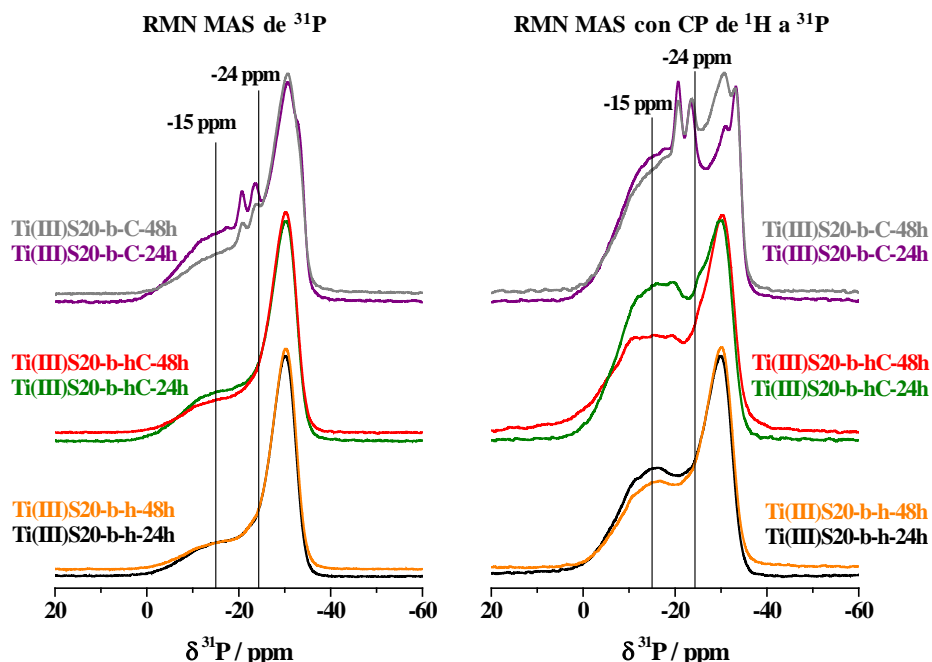
Los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  de las muestras con menor contenido de silicio, se representan en la Figura 7.16, y los de las muestras con mayor contenido de dicho heteroátomo en la Figura 7.17. Todos los espectros están compuestos por una señal principal en torno a -30 ppm, correspondiente a los átomos de fósforo de la estructura en entornos  $\text{P}(\text{OAl})_4$ , observada en todos los materiales descritos hasta ahora en este trabajo, así como en materiales  $\text{AlPO}_5$  y  $\text{Ti(IV)APO}_5$  convencionales, sintetizados con incorporación de

Ti(IV) en el gel de síntesis [18, 19]. Al igual que en los materiales Ti(III)APSO-5 preparados en medio acuoso, descritos en el apartado anterior, se mantienen las componentes observadas a -15 ppm y en torno a -24 ppm. La intensidad de la señal a -15 ppm aumenta con el contenido de silicio y cuando los espectros se registran con polarización cruzada de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (Figuras 7.16 y 7.17, derecha). Este efecto se atribuyó anteriormente a la influencia de los átomos de silicio sobre la incorporación de Ti(III), favoreciendo su introducción en sitios de aluminio de manera aislada frente a la incorporación por pares Ti–O–Ti, y propiciando la formación de grupo Ti–OH y P–OH cuando dichos iones de Ti(III) se oxidan a Ti(IV). De acuerdo con esto, la contribución en torno a 275 nm de los espectros de UV (Figura 7.10) disminuye ligeramente de intensidad al aumentar el contenido de silicio, de manera similar a lo observado en las muestras preparadas en medio acuoso.



**Figura 7.16.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico con una relación molar de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,1$ , en presencia de hexanol y/o CTABr y a dos tiempos de cristalización diferentes. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

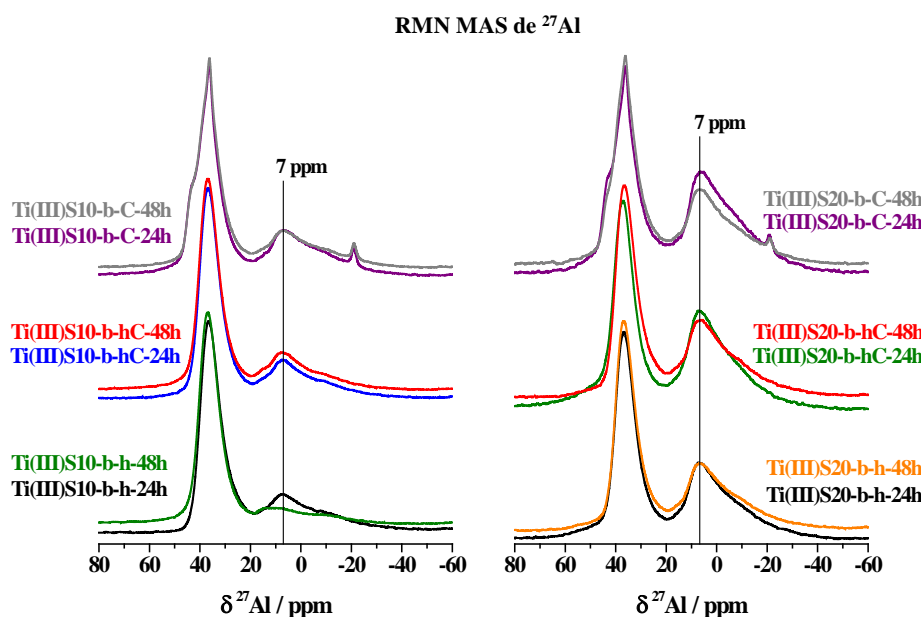
Adicionalmente, en los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  de las muestras obtenidas en presencia de surfactante pero en ausencia de hexanol, se observan otras señales cuyos máximos se sitúan en -20, -23 y -33 ppm, no observadas hasta ahora en las muestras estudiadas en esta tesis. Es posible que estas señales guarden relación con la pequeña impureza detectada en los correspondientes difractogramas de rayos X (Figura 7.8) y probablemente se deba a especies de fosfato de aluminio hidratadas [34, 35], cuya presencia también afecta a los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  descritos a continuación.



**Figura 7.17.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico con una relación molar de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$ , en presencia de hexanol y/o CTABr y a dos tiempos de cristalización diferentes. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

En la Figura 7.18 se representan los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales preparados con ambos contenidos de silicio en las distintas condiciones de síntesis. Todos los espectros están dominados por una banda intensa centrada en 36-37 ppm, que corresponde a los átomos de aluminio de la estructura en coordinación tetraédrica enlazados a cuatro grupos O-P en los materiales  $\text{AlPO}_4$  [22]. De manera

similar a los materiales preparados en medio acuoso, en los espectros registrados se observan otras señales a campo más alto, cuya intensidad aumenta con el contenido de silicio. Estas señales se centran en torno a 6-7 ppm y corresponden a átomos de aluminio en coordinación superior a cuatro (penta- o hexacoordinados). Como ya se ha descrito previamente, la intensidad de dichas señales se correlaciona con la intensidad de la banda a -15 ppm observada en los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  que se ha relacionado con la incorporación de Ti(III) en los materiales, puesto que su intensidad aumenta con el contenido de titanio. Por tanto, la introducción de silicio en medio bifásico, al igual que en medio acuoso, potencia el efecto producido al incrementar el contenido de los iones Ti(III) en los materiales Ti(III)APO-5.

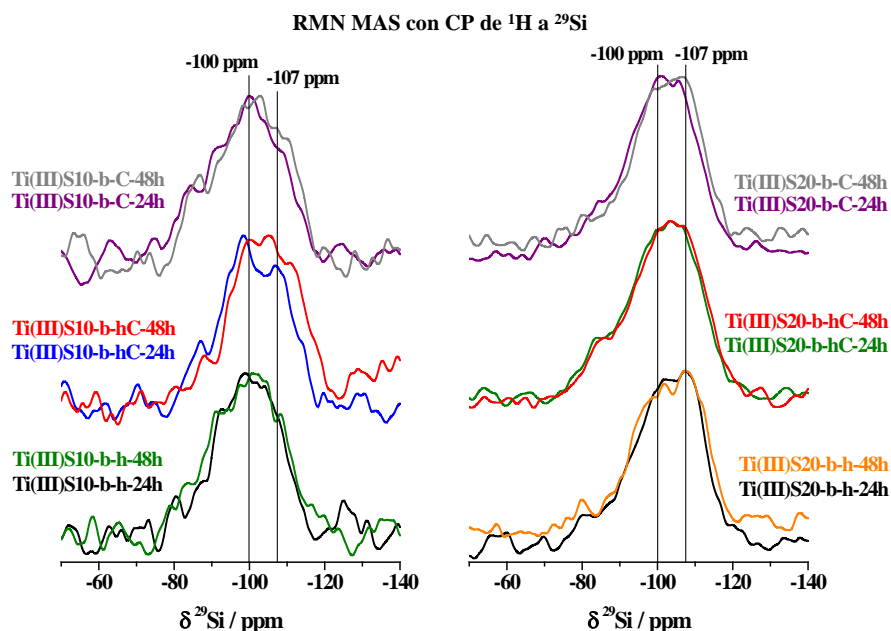


**Figura 7.18.** RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico con los dos contenidos de Si,  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,1$  (izquierda) y  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$  (derecha), en presencia de hexanol y/o CTABr y a dos tiempos de cristalización diferentes. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

Los espectros de las muestras preparadas en presencia de sólo el surfactante con ambos contenidos de silicio, tienen señales adicionales centradas en 43 y -21 ppm. De acuerdo con los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$ , posiblemente se deban a alguna especie de fosfato de aluminio hidratada que, además, puede ser la responsable de la



difracción no correspondiente a la fase AFI observada en los difractogramas de rayos X (Figura 7.9). Esta asignación se ve apoyada por la presencia de bandas en el espectro de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de materiales  $\text{AlPO}_4$  porosos hidratados tanto por debajo de -18 ppm, correspondientes a aluminios en coordinación octaédrica, como por encima de 40 ppm para átomos de aluminio tetraédricamente coordinados [36].



**Figura 7.19.** Espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$  de las muestras Ti(III)APSO-5 obtenidas a partir de geles preparados en condiciones de medio bifásico con los dos contenidos de Si,  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,1$  (izquierda) y  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$  (derecha), en presencia de hexanol y/o CTABr y a dos tiempos de cristalización diferentes. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

La espectroscopía de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$  se empleó para determinar la distribución de silicio en las muestras y los espectros obtenidos se representan en la Figura 7.19 para los dos contenidos de silicio estudiados. Los espectros están formados por bandas anchas que engloban las diferentes contribuciones correspondientes a los distintos entornos de silicio,  $\text{Si}(n\text{Al}, 4-n\text{Si})$ , generados en función del mecanismo de sustitución de silicio que ocurre preferentemente, MSIIb o MSIII. Todos los espectros están centrados entre -100 y -103 ppm, aproximadamente, de manera similar a los espectros de las muestras preparadas en medio acuoso, lo que sugiere que las islas de silicio presentes en el

material son, en su mayoría, de tamaño relativamente pequeño. No obstante, especialmente en las muestras con mayor contenido de silicio, adquiere importancia la contribución en torno a -107 ppm, cercana al desplazamiento químico atribuido a entornos Si(1Al,3Si) en materiales SAPO-5 preparados en medio bifásico [10].

### 7.3.3. Materiales calcinados

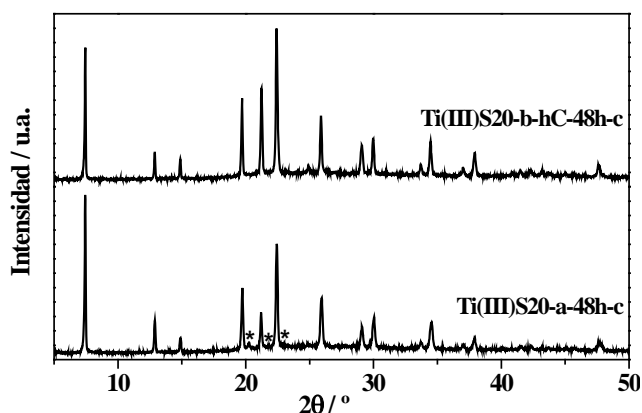
Con objeto de estudiar la actividad catalítica de los materiales Ti(III)APSO-5 en la reacción de oxidación de ciclohexeno se escogió una muestra entre las obtenidas mediante cada una de las dos estrategias de síntesis descritas en este capítulo, a partir de geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico. Para analizar el efecto que produce la incorporación de silicio en los materiales Ti(III)APSO-5 en comparación con los preparados en ausencia de este heteroátomo se optó por dos de los materiales con mayor relación molar de silicio ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{P}) = 0,2$ ). Por un lado, se seleccionó el material Ti(III)S20-a-48h, preparado en medio acuoso, y por otro lado se eligió el material Ti(III)S20-b-hC-48h, obtenido a partir de un gel preparado en medio bifásico, en presencia hexanol como disolvente orgánico y CTABr como surfactante.

Previamente a los ensayos catalíticos es necesario eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los canales de la estructura microporosa, para que los centros activos del material sean accesibles a las moléculas de reactivos. Por ello, las muestras se calcinaron a 550 °C según el procedimiento descrito en el apartado 3.3 del capítulo 3. Las muestras calcinadas mantienen la misma nomenclatura que las correspondientes obtenidas de síntesis, pero se añade una “c” al final de los nombres para indicar que se sometieron a este tratamiento.

#### **Difracción de rayos X**

Posteriormente al proceso de calcinación se comprueba que la estructura AIPO-5 permanece inalterada mediante difracción de rayos X. En la Figura 7.20 se representan los difractogramas de rayos X de las dos muestras seleccionadas para el estudio de su actividad catalítica una vez calcinadas. Las difracciones de la fase AFI se mantienen, aunque se producen ciertos cambios en su intensidad relativa respecto de los difractogramas de las muestras obtenidas de síntesis (Figuras 7.2 y 7.9), efecto que

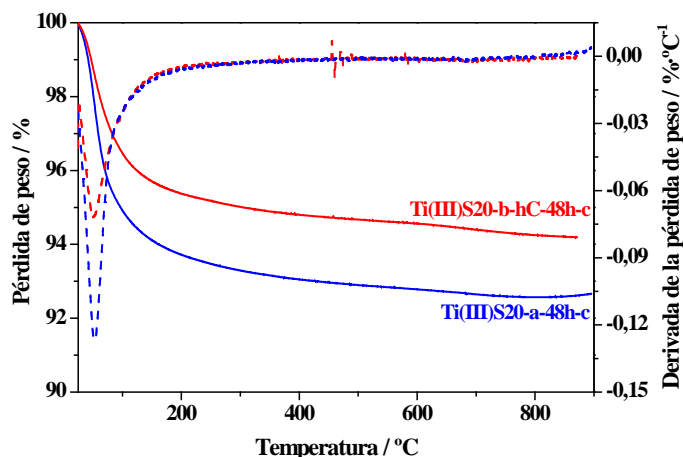
también se ha observado en materiales Ti(III)APO-5 descritos en capítulos anteriores. En la muestra preparada en medio acuoso (Ti(III)S20-a-48h) aparecen unas difracciones de muy baja intensidad (señaladas con un asterisco en la Figura 7.20) que corresponden a la fase densa tridimita, formada durante el tratamiento de calcinación y al eliminar el material orgánico que estabilizaba la estructura AFI, puesto que en el difractograma de la muestra obtenida de síntesis (Figura 7.2) no se observaban.



**Figura 7.20.** Difractogramas de rayos X de los materiales Ti(III)APO-5 obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico, seleccionados para el posterior estudio de su actividad catalítica, tras el proceso de calcinación. Los asteriscos indican difracciones correspondientes a la fase tridimita.

### **Análisis termogravimétrico**

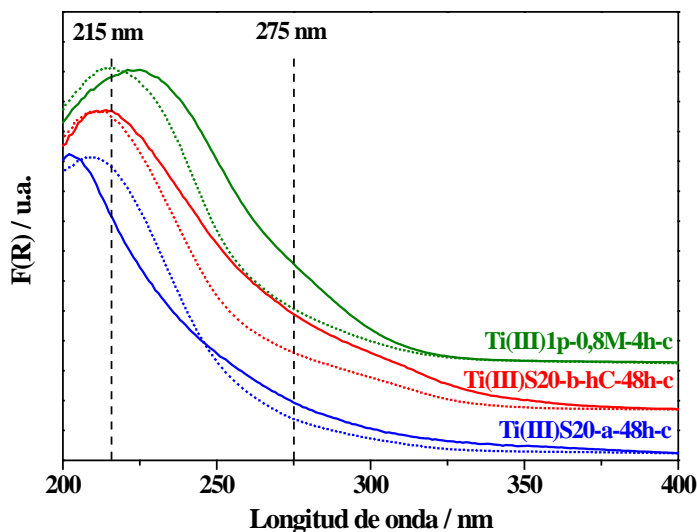
Los análisis termogravimétricos (Figura 7.21) se llevaron a cabo para verificar la completa eliminación de la materia orgánica durante la calcinación de los materiales. En las curvas de ATG y DTG únicamente se observa una pérdida por debajo de 100 °C debida a la desorción de moléculas de agua que se encuentran en el interior de los canales, cuya magnitud depende del grado de hidratación de las muestras calcinadas y expuestas a la atmósfera ambiente.



**Figura 7.21.** Curvas de ATG (línea sólida) y DTG (línea discontinua) de las muestras Ti(III)APO-5 obtenidas a partir de geles preparadas en medio acuoso y en medio bifásico tras el proceso de calcinación, seleccionadas para el estudio de su actividad catalítica.

### *Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa*

En la Figura 7.22 se representa la región UV de los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de las muestras Ti(III)APO-5 calcinadas, que fueron sintetizadas con adición de silicio a partir de geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico, junto con el espectro de la muestra Ti(III)APO-5 obtenida en ausencia de dicho heteroátomo, con un contenido de titanio en el sólido resultante muy similar. Al igual que en las muestras obtenidas de síntesis, en los espectros de las muestras calcinadas se observa, que la incorporación de silicio en el material influye en la posición de la banda debida a la transferencia de carga desde los átomos de oxígeno a los centros tetraédricos de titanio. Esta banda está centrada por debajo de 215 nm en las muestras Ti(III)APO-5, llegando a situarse en una posición similar a la típica descrita en Ti-zeolitas obtenidas en ausencia de aluminio [17], en el caso de la muestra Ti(III)S20-a-48h-c. Por otro lado, en el material Ti(III)APO-5 sin silicio el máximo de la banda se desplaza hacia el rojo hasta 222 nm, aproximadamente.



**Figura 7.22.** Espectros de UV por reflectancia difusa de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico y de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h-c en ausencia de Si con contenido de Ti similar tras el proceso de calcinación (líneas continuas). Para comparación se representan los espectros de las mismas muestras antes de calentar (líneas punteadas). La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

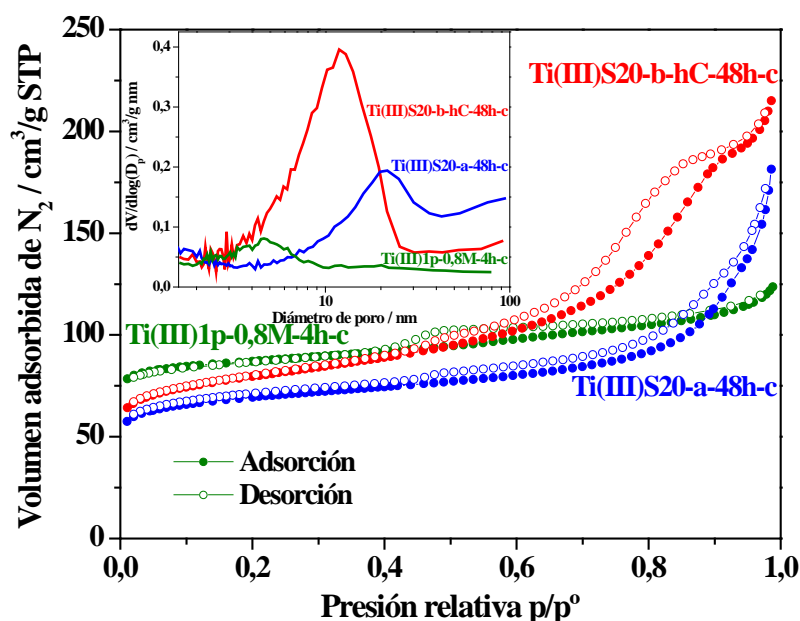
### Adsorción-desorción de nitrógeno

Los materiales calcinados, además, fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Las isothermas resultantes se representan en la Figura 7.23 y los datos de volumen de poro y superficie específica calculados a partir de ellas se recogen en la Tabla 7.11.

**Tabla 7.11.** Propiedades texturales de los materiales Ti(III)APSO-5 calcinados y de la muestra Ti(III)1p-0,8M-4h-c, obtenida en ausencia de Si con un contenido de Ti en el sólido similar, empleada para comparación.

Catalizador	Área específica / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$			Volumen de poro / $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$			Máximo distribución tamaño de poro
	$A_{\text{BET}}$	$A_{\text{micro}}$	$A_{\text{ext}}$	$V_{\text{Tot}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{ext}}$	
Ti(III)S20-a-48h-c	251	192	59	0,264	0,082	0,183	21,7
Ti(III)S20-b-hC-48h-c	287	178	109	0,325	0,075	0,248	11,9
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	317	263	54	0,186	0,111	0,071	4,6

Al analizar los parámetros texturales, se observa que los volúmenes de microporo de las muestras que contienen silicio disminuyen respecto de la muestra en ausencia de éste, lo que está de acuerdo con la disminución de cristalinidad de las muestras al aumentar el contenido de silicio observada en los difractogramas de rayos X (Figuras 7.2 y 7.9). La muestra Ti(III)APSO-5 sintetizada en medio bifásico, en presencia de hexanol y surfactante, tiene menor área microporosa pero mayor superficie externa, probablemente debido a su menor tamaño de cristal (Figura 7.12). Además, la isoterma de esta misma muestra presenta un importante ciclo de histéresis a presiones relativas altas, indicativo de la formación de una mayor cantidad de mesoporos, de acuerdo con la gráfica de distribución de tamaños de poro mostrada también en la Figura 7.23, siendo el máximo de la distribución de 11,9 nm. La formación de estos mesoporos puede estar relacionada con la presencia de surfactante, indicada previamente por los análisis termogravimétricos, los análisis que de CHN y los espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ , que probablemente provoque la formación de los mesoporos y permanezca retenido en su interior.

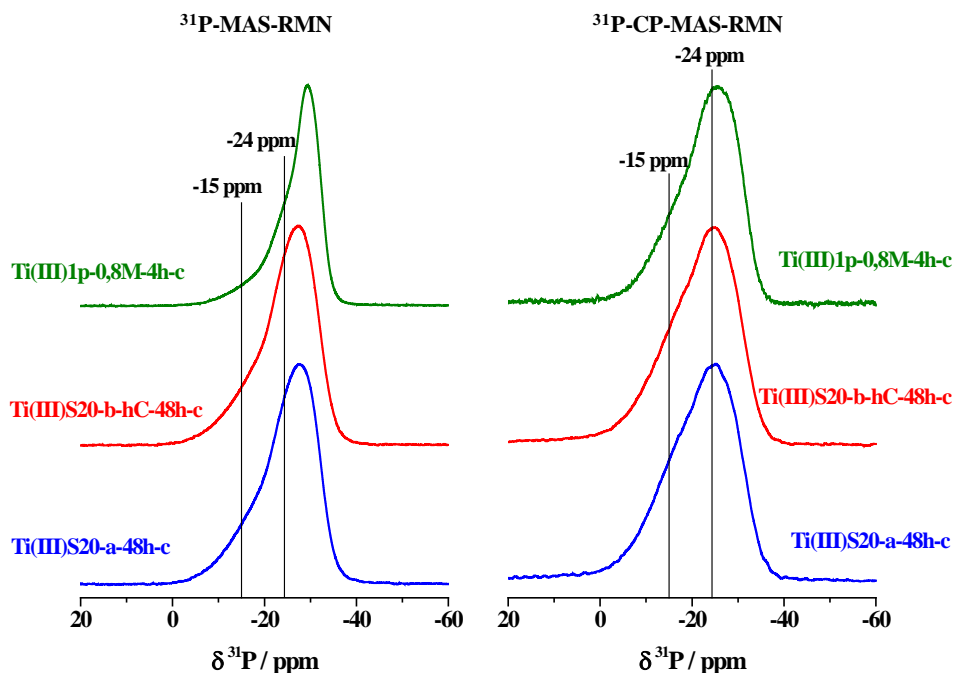


**Figura 7.23.** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales Ti(III)APSO-5 calcinados, obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico. En el recuadro se representan las distribuciones de tamaños de poro. Se muestran también, para comparación, la isoterma y la distribución de tamaño de poro de la muestra calcinada Ti(III)1p-0,8M-4h-c, con un contenido de Ti similar pero en ausencia de Si.

**Espectroscopía de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$** 

Tras el proceso de calcinación, los materiales también se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ . Los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  mostrados en la Figura 7.24, están formados por una banda ancha en la que se mantienen las dos componentes observadas en los materiales obtenidos de síntesis en torno a -15 y -24 ppm, como un hombro de la señal principal que se sitúa entre -27 y -29 ppm. Este ligero desplazamiento se ha atribuido en otros materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  a la interacción de los átomos de fósforo con las moléculas de agua que se adsorben en el interior de los canales del material calcinado [37]. Por otro lado, la presencia de la componente a -15 ppm, relacionada con la incorporación de Ti(III) en sitios de aluminio en los materiales obtenidos de síntesis sugiere que los iones de titanio se mantienen en la estructura después de la calcinación. Al igual que en los materiales obtenidos de síntesis, la intensidad de esta banda se incrementa en los espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$ , en la Figura 7.24 (derecha), por lo probablemente esté relacionada con la presencia de grupos P-OH en el material.

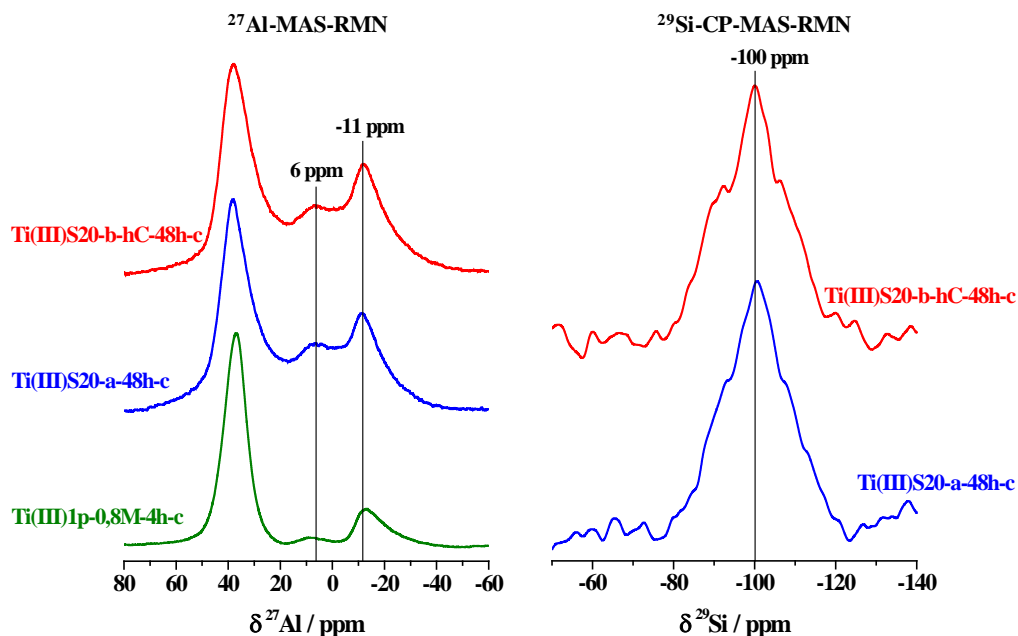
En cuanto a los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$ , representados en la Figura 7.25 (izquierda), todos están dominados por una banda centrada en torno a 37 ppm, el desplazamiento químico característico de los átomos de aluminio tetraédricos de la estructura coordinados a cuatro grupos O-P en materiales de tipo  $\text{AlPO}_5$  [22]. Por otro lado, la calcinación da lugar a otra señal centrada en -11 ppm, correspondiente a átomos de aluminio en coordinación superior a cuatro y diferentes de los observados en las muestras obtenidas de síntesis, habiendo un desplazamiento de la señal unas 15 ppm respecto de éstas últimas, en cuyos espectros dicha señal está centrada en 5 ppm. Es probable que la señal observada a desplazamiento químico intermedio, en torno a 6 ppm corresponda a los átomos de aluminio que generaban la señal a 5 ppm en las muestras antes de calcinar.



**Figura 7.24.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de las muestras Ti(III)APSO-5, obtenidas a partir de geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico, tras el proceso de calcinación. Para comparación se representan los correspondientes espectros del material Ti(III)1p-0,8M-4h-c preparado en ausencia de Si, con un contenido de Ti similar en el sólido. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

En los espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$ , las bandas están claramente centradas en torno a -100 ppm (Figura 7.25 derecha), cerca del desplazamiento químico correspondiente a entornos Si(2Al, 2Si), lo que indica la presencia de islas de silicio de tamaño relativamente pequeño. Por tanto, es probable que haya cierta interacción entre algunos iones de titanio y silicio, pero entornos  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  parecen muy poco probables. Esta interpretación se correlaciona bastante bien con el desplazamiento hacia menor longitud de onda de la banda principal observado en los espectros de UV (Figura 7.22) respecto del material obtenido en ausencia de silicio.

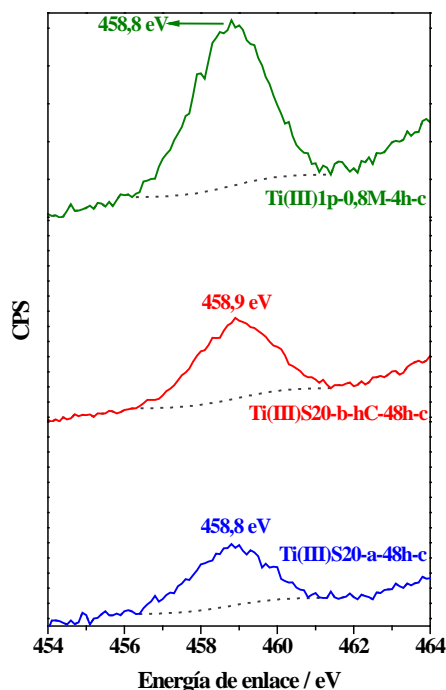




**Figura 7.25.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$  (derecha) de las muestras Ti(III)APSO-5 calcinadas, obtenidos a partir de geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico. Se representa el espectro de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  del material Ti(III)1p-0,8M-4h-c preparado en ausencia de Si, con un contenido de Ti similar en el sólido, para comparación. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

### **Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

Por último, se caracterizó la superficie externa de las partículas de los materiales mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), que permite estudiar el entorno de titanio y estimar la composición química de los materiales en su superficie. Todas las energías de enlace de los elementos estudiados se corrigieron tomando como referencia el pico del orbital 1s del carbono en 284,6 eV [38].



**Figura 7.26.** Espectro de XPS de  $Ti_{2p_{3/2}}$  de los materiales Ti(III)APSO-5 calcinados, obtenidos a partir de geles preparados en condiciones de medio acuoso y de medio bifásico, y del material Ti(III)APO-5 calcinado, Ti(III)1p-0,8M-4h-c.

En la Figura 7.26 se muestran los espectros del nivel electrónico  $2p_{3/2}$  de titanio para las dos muestras Ti(III)APSO-5 y la muestra Ti(III)APO-5 sin silicio con un contenido de titanio en el sólido similar, determinado por ICP, todas ellas calcinadas. Las tres señales de XPS de  $Ti_{2p_{3/2}}$  están centradas a la misma energía de enlace, 458,8-458,9 eV. Este valor es similar al encontrado en los materiales Ti(IV)APO-5 convencionales [39] y mayor que el valor de energía de enlace de 457,8-458,0 eV asignado a titanio octaédrico en especies de anatasa extrarred [40]. Por tanto, de acuerdo con los espectros de UV (Figura 7.22) puede descartarse la presencia de esta especie, y las señales de XPS observadas pueden atribuirse a átomos de titanio tetraédricamente coordinados en la red  $AlPO_4$ . Asimismo, puede descartarse la presencia de entornos  $Ti(OSi)_4$  ya que la energía a la que aparece el pico de  $Ti_{2p_{3/2}}$  en los espectros se encuentra lejos de la energía de enlace observada en Ti-zeolitas, en 460 eV aproximadamente [40]. Las energías de enlace de XPS observadas para las líneas de emisión  $Al_{2p}$ ,  $P_{2p}$  y  $Si_{2p}$ , junto con la de  $Ti_{2p_{3/2}}$ , y la fracción molar de cada

elemento tanto en la superficie como en el sólido, determinada por ICP, se resumen en las Tablas 7.12 y 7.13.

**Tabla 7.12.** Energías de enlace de las líneas de XPS  $Ti_{2p3/2}$ ,  $Al_{2p}$ ,  $P_{2p}$  y  $Si_{2p}$  de los materiales calcinados Ti(III)APSO-5 y en el material Ti(III)APO-5 empleado para comparación.

Catalizador	Energías de enlace <sup>a</sup> / eV			
	$Ti_{2p3/2}$	$Al_{2p}$	$P_{2p}$	$Si_{2p}$
Ti(III)S20-a-48h-c	458,8	74,3	134,1	102,5
Ti(III)S20-b-hC-48h-c	458,9	74,7	134,3	102,6
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	458,8	74,6	134,3	-

<sup>a</sup> Energías de enlace en referencia a la señal de  $C_{1s}=284,6$  eV [38].

**Tabla 7.13.** Composición química de los materiales calcinados Ti(III)APSO-5 y del material Ti(III)APO-5, empleado para comparación, determinada por análisis químico, y de su superficie, obtenida a partir de los análisis de XPS.

Catalizador	Composición del sólido (ICP) <sup>a</sup>				Composición de la superficie (XPS) <sup>a</sup>			
	Ti	Si	Al	P	Ti	Si	Al	P
Ti(III)S20-a-48h-c	0,003	0,139	0,520	0,338	0,003	0,539	0,301	0,157
Ti(III)S20-b-hC-48h-c	0,005	0,121	0,565	0,309	0,004	0,355	0,381	0,260
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	0,005	0	0,505	0,490	0,008	0	0,566	0,426

<sup>a</sup> Contenidos de Ti, Si, Al y P expresados como fracción molar, de tal manera que las composiciones dadas corresponden a la fórmula general  $TO_2$ .

La concentración de titanio en la superficie de las dos muestras que contienen silicio es muy aproximada a la concentración determinada globalmente en toda la muestra mediante los análisis químicos de ICP. Por el contrario, en la muestra obtenida en ausencia de silicio podría haber un gradiente de titanio a lo largo de los cristales, ya que su concentración es ligeramente mayor en la superficie que en el sólido global. Los datos más significativos son los de la concentración de silicio en la superficie de ambas muestras que, en el caso de la muestra obtenida a partir del gel preparado en medio acuoso, alcanza en torno al 50 % de los átomos tetraédricos. Por tanto, a diferencia de la distribución de titanio, la de silicio es bastante heterogénea, siendo considerablemente mayor en la superficie de los cristales. Esta evidencia lleva a pensar en la existencia de dominios de silicio de tamaño importante en la superficie de estas muestras. Sin embargo, la posibilidad de una cantidad importante de iones de titanio completamente embebidos en las islas de silicio, formando entornos  $T(OSi)_4$ ,

puede descartarse por la energía a la que aparece el pico de  $Ti_{2p3/2}$  en los espectros, como se ha mencionado más arriba, ya que dista de la energía de enlace centrada en 460 eV en Ti-zeolitas [40]. No obstante, aunque los entornos  $Ti(OSi)_4$  son improbables, unidades Ti–O–Si pueden estar presentes de acuerdo con la influencia sistemática del contenido de silicio observada en los espectros de UV o RMN a lo largo de este capítulo.

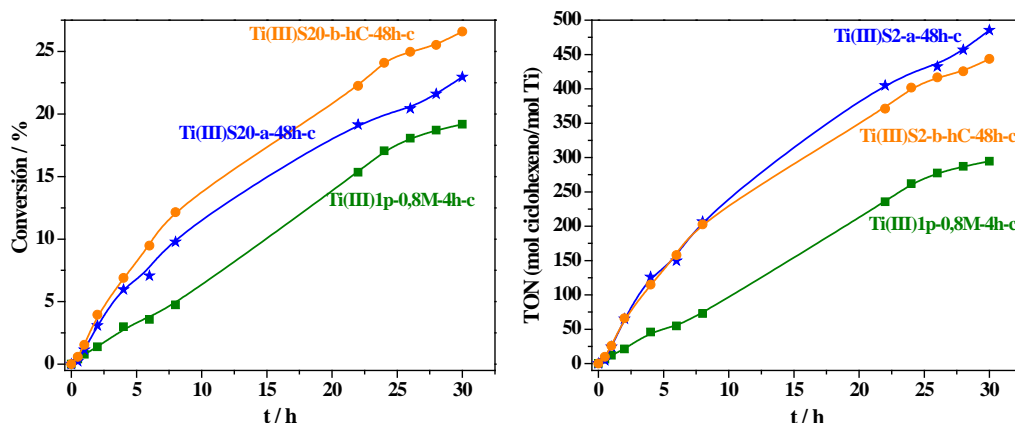
#### 7.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES

---

A continuación, se analiza el comportamiento catalítico de los materiales Ti(III)APSO-5 obtenidos mediante cada una de las dos estrategias de síntesis descritas en este capítulo, a partir de geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico, en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $H_2O_2$  bajo condiciones anhidras. Para analizar el efecto que produce la incorporación de silicio en los materiales Ti(III)APSO-5 en comparación con los preparados en ausencia de este heteroátomo se seleccionaron los materiales con alta relación molar de silicio ( $Si/(Si+P) = 0,2$ ), cuyas propiedades físico-químicas después de ser calcinados se han analizado en el apartado anterior, es decir, Ti(III)S20-a-48h-c y Ti(III)S20-b-hC-48h-c. En correlación con los resultados de caracterización, su actividad catalítica se comparó con la del material Ti(III)1p-0,8M-4h-c, preparado en ausencia de silicio, con la misma fuente de Ti(III) ( $TiCl_3$  en polvo) y con un contenido de titanio similar en los sólidos resultantes (Tabla 7.13). Tanto la eliminación del agua que acompaña al oxidante comercial ( $H_2O_2$  30 % p/p) como la reacción de oxidación se llevan a cabo de acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.5 del capítulo 3.

La conversión de ciclohexeno a lo largo del tiempo de reacción, determinada como la suma de los productos detectados, se representa en la Figura 7.27 (izquierda). La incorporación de silicio conduce a materiales con mayor actividad que el obtenido en ausencia de este heteroátomo, y en mayor medida cuando la adición de silicio se lleva a cabo en un gel preparado en medio bifásico (Ti(III)S20-b-hC-48h-c). Este material está compuesto por cristales de pequeño tamaño (Figura 7.12), lo que facilita la difusión de reactivos y productos a través de los canales unidireccionales de la estructura AlPO-5. Además, tanto la superficie como el volumen externos de esta

muestra, recogidos en la Tabla 7.11, junto con su isoterma de nitrógeno mostrada en la Figura 7.23, indican la presencia de mesoporos, que también facilitan la difusión de moléculas. Las diferencias de actividad son más notables en las primeras horas de la reacción. La velocidad de reacción de los materiales Ti(III)S20-a-48h-c y Ti(III)S20-b-hC-48h-c en las primeras 8 horas es 2,0 y 2,6 veces mayor, respectivamente, que la de su homólogo en ausencia de silicio.



**Figura 7.27.** Cinética de la conversión de ciclohexeno (izquierda) y actividad por centro de titanio (derecha) a lo largo del tiempo de reacción sobre los catalizadores Ti(III)S20-a-48h-c (estrellas azules) y Ti(III)S20-b-hC-48h-c (círculos naranjas), preparados con Si, en comparación con el catalizador Ti(III)1p-0,8M-4h-c (cuadrados verdes) sin Si y con contenido de Ti similar.

La Figura 7.27 (derecha) presenta la evolución de la actividad por centro de titanio a lo largo del tiempo de reacción, expresada como Turn Over Number (TON), es decir, moles de ciclohexeno convertidos por mol de titanio, para los tres catalizadores estudiados. Las curvas obtenidas para los dos materiales que contienen silicio son muy similares y, en comparación con la curva del catalizador Ti(III)1p-0,8M-4h-c, ponen de manifiesto la influencia sistemática que la incorporación de silicio tiene sobre el entorno químico de los centros de titanio, de acuerdo con los resultados de las espectroscopías de UV-visible y RMN descritos en apartados anteriores. Como consecuencia, se incrementa la actividad intrínseca de dichos centros y se obtienen catalizadores de oxidación más activos que los materiales Ti(III)APO-5.

La Tabla 7.14 resume la conversión total, los rendimientos a las dos posibles rutas en la oxidación de ciclohexeno, explicadas en el apartado 1.2.2 de la

Introducción de esta tesis, y la actividad por centro de titanio al final de la reacción (30 h). Los resultados mostrados indican que los tres catalizadores dirigen la reacción preferentemente a través de la ruta de oxidación alílica, al igual que todos los materiales Ti(III)APO-5 estudiados anteriormente en esta tesis. Estos productos se obtienen con una selectividad del 83 % en la muestra preparada en medio acuoso (Ti(III)S20-a-48h-c) y del 74 % en la muestra preparada en medio bifásico (Ti(III)S20-b-48h-c).

**Tabla 7.14.** Conversión de ciclohexeno, rendimiento a las dos posibles rutas de reacción y actividad por centro de Ti (TON) sobre los materiales Ti(III)APSO-5 (Ti(III)S20-a-48h-c y Ti(III)S20-b-hC-48h-c), preparados con Si, en comparación con el material Ti(III)APO-5 (Ti(III)1p-0,8M-4h-c) preparado en ausencia de Si y con contenido de Ti similar.

Catalizador	Conversión total / % <sup>a</sup>	Ruta de reacción <sup>b</sup>			S <sub>Alil</sub> <sup>d</sup> / %	TON <sup>e</sup>
		Epoxidación / %	Alílica / %	Otros / % <sup>c</sup>		
Ti(III)S20-a-48h-c	23	2	19	2	83	485
Ti(III)S20-b-hC-48h-c	27	4	20	3	74	444
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	19	3	16	-	84	294

<sup>a</sup> Conversión calculada a partir de la suma total de los productos resultantes.

<sup>b</sup> Suma de los rendimientos de los productos obtenidos a través de cada ruta de reacción.

<sup>c</sup> Products not identified, thus, non-assigned to any of the two reactions routes.

<sup>d</sup> Selectividad a los productos obtenidos en la ruta de reacción de oxidación alílica.

<sup>e</sup> TON calculado como moles de ciclohexeno convertidos / moles de Ti.

La selectividad a cada producto individualmente al final de la reacción, es decir, a 30 horas, se muestra en la Tabla 7.15. En los catalizadores que contienen silicio se detecta 1,2-ciclohexanodiol (Diol) como producto de la apertura del anillo de epóxido, observando que la selectividad a este último disminuye respecto de la obtenida en el material preparado en ausencia de silicio. Probablemente, la apertura del anillo oxirano está provocada por la presencia de centros ácidos, como se ha observado en Ti-zeolitas que contienen aluminio [41, 42]. La acidez en los materiales Ti(III)APSO-5 podría derivar principalmente de la incorporación de silicio. Los centros ácidos estarán asociados con los átomos de silicio aislados que han sustituido átomos de fósforo, o con los que se encuentran en el borde de las islas de silicio, dependiendo del mecanismo de incorporación predominante. Por tanto, a diferencia del material Ti(III)APO-5 sin silicio, la acidez asociada a los átomos de silicio incorporados en la red de los catalizadores Ti(III)S20-a-48h-c y Ti(III)S20-b-hC-48h-c conduce a la formación del producto 1,2-ciclohexanodiol.

**Tabla 7.15.** Selectividad a los diferentes productos de reacción obtenidos sobre los catalizadores Ti(III)S20-a-48h-c y Ti(III)S20-b-hC-48h-c, preparados con Si, y Ti(III)1p-0,8M-4h-c, preparado en ausencia de Si y con contenido de Ti similar.

Catalizador	Selectividad <sup>a</sup> / %						
	Epox	Diol	Chol	Enol	Enona	Chhp	Otros
Ti(III)S20-a-48h-c	4	5	2	3	7	71	8
Ti(III)S20-b-hC-48h-c	3	8	4	4	6	64	11
Ti(III)1p-0,8M-4h-c	16	-	2	3	7	72	-

<sup>a</sup> Epox, óxido de ciclohexeno; Chol, ciclohexanol; Enol, 2-ciclohexen-1-ol; Enona, 2-ciclohexen-1-ona; Chhp, hidroperóxido de 2-ciclohexeno.

No obstante, como se ha mencionado anteriormente, la selectividad a los productos de oxidación alílica es mucho mayor que a la epoxidación del doble enlace (Tabla 7.14) en ambos catalizadores Ti(III)APSO-5. Este resultado sugiere que los entornos Ti(OSi)<sub>4</sub>, análogos a los de las Ti-zeolitas, no están presentes en estos materiales, de acuerdo con los espectros de XPS descritos en el apartado 7.3.3. Por tanto, la mayor actividad catalítica mostrada por estos materiales en comparación con su homólogo que no contiene silicio debe ser consecuencia de que la presencia de silicio favorezca la incorporación de titanio en sitios aislados de aluminio, siendo los átomos de fósforo los vecinos mayoritarios (o incluso los únicos) de la primera esfera de coordinación de átomos tetraédricos, como indicaban los espectros de RMN MAS de <sup>31</sup>P (Figuras 7.6 y 7.17). Además, también se puede atribuir el aumento en la actividad por centro de titanio a la presencia de algunos átomos de silicio en su primera esfera de coordinación, es decir, a la formación de algunos enlaces Ti–O–Si (aunque excluyendo los entornos Ti(OSi)<sub>4</sub>), probablemente en los bordes de las islas de silicio. Esta posibilidad estaría de acuerdo con el desplazamiento observado hacia menores longitudes de onda en la región UV de la banda más intensa de los espectros de UV-visible en las muestras que contienen silicio. Sin embargo, también hay que considerar que la presencia de entre 12 y 14 % de átomos de silicio en la red (Tablas 7.3 y 7.6) puede modificar la adsorción relativa de las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y ciclohexeno en el interior de los canales de la red AlPO<sub>4</sub> hidrofílica, haciendo que sea ligeramente más favorable la de éste último.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] M. Hartmann, L. Kevan, Transition metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: location, interaction with adsorbates and catalytic properties, *Chem. Rev.* 99 (1999) 635-663.
- [2] A.C. Oliveira, N. Essayem, A. Tuel, J.M. Clacens, Y.B. Taarit, Studies on MeAPSO-5: An investigation of physicochemical and acidic properties, *Catal. Today* 133-135 (2008) 56-62.
- [3] A.M. Prakash, M. Hartmann, Z.D. Zhu, L. Kevan, Incorporation of transition metal ions into MeAPO/MeAPSO molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1610-1616.
- [4] A. Tuel, Y. Ben Taarit, Synthesis and catalytic properties of titanium-substituted silicoaluminophosphate TAPSO-5, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1667-1668.
- [5] A. Tuel, Synthesis, characterization, and catalytic properties of titanium silicoaluminophosphate TAPSO-5, *Zeolites* 15 (1995) 228-235.
- [6] B.Y. Hsu, S. Cheng, J.M. Chen, Synthesis and catalytic properties of Ti-substituted SAPO molecular sieves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 149 (1999) 7-23.
- [7] N. Jappar, Y. Tanaka, S. Nakata, T. Tatsumi, Synthesis and characterization of a new titanium silicoaluminophosphate: TAPSO-37, *Microporous Mesoporous Mater.* 23 (1998) 169-178.
- [8] A.M. Prakash, L. Kevan, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium in titanium aluminophosphate molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 831-837.
- [9] L. Guo, X. Bao, Y. Fan, G. Shi, H. Liu, D. Bai, Impact of cationic surfactant chain length during SAPO-11 molecular sieve synthesis on structure, acidity, and n-octane isomerization to di-methyl hexanes, *J. Catal.* 294 (2012) 161-170.
- [10] M.J. Franco, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, Study of SAPO-5 obtained from surfactant-containing gels: Part 1. Crystallization parameters and mechanism of Si substitution, *Zeolites* 15 (1995) 117-123.
- [11] T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Agúndez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente, Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties, *J. Catal.* 242 (2006) 153-161.
- [12] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, F. Lefebvre, V.T. Nghiem, C. Naccache, Synthesis and characterization of SAPO-41: effect of the silicon content and the crystal size on the hydroisomerization of n-octane over Pt-Pd/SAPO-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 26 (1998) 161-173.
- [13] M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco, V. Fornés, Characterization and catalytic evaluation of SAPO-5 synthesized in aqueous and two-liquid phase medium in presence of a cationic surfactant, *J. Catal.* 173 (1998) 501-510.
- [14] T.F. Tadros, (Ed.), *Surfactants*, Academic Press, Londres, 1984
- [15] <http://www.iza-structure.org/databases/>.



- [16] R. Roldán, M. Sánchez-Sánchez, G. Sankar, F.J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, Influence of pH and Si content on Si incorporation in SAPO-5 and their catalytic activity for isomerisation of n-heptane over Pt loaded catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 99 (2007) 288-298.
- [17] T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, Direct synthesis and characterization of hydrophobic aluminum-free Ti-beta zeolite, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 75-88.
- [18] D. Müller, E. Jahn, B. Fahlke, G. Ladwig, U. Haubenreisser, High resolution  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR studies of the aluminium phosphate molecular sieve  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , *Zeolites* 5 (1985) 53-56.
- [19] D.B. Akolekar, R. Ryoo, Titanium incorporated ATS and AFI type aluminophosphate molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 4617-4621.
- [20] M. Sánchez-Sánchez, R. van Grieken, D.P. Serrano, J.A. Melero, On the Sn(II) and Sn(IV) incorporation into the AFI-structured  $\text{AlPO}_4$ -based framework: the first significantly acidic  $\text{SnAPO-5}$ , *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6833-6841.
- [21] N. Novak-Tušar, V. Kaučič, S. Geremia, G. Vlaic, A zinc-rich CHA-type aluminophosphate, *Zeolites* 15 (1995) 708-713.
- [22] D.B. Akolekar, R.F. Howe, NMR investigation of substituted aluminophosphate AEL, ATS, ATN, AFS, AFY and GIS molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 3263-3268.
- [23] P.J. Barrie, J. Klinowski, Ordering in the framework of a magnesium aluminophosphate molecular sieve, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5972-5974.
- [24] T. Blasco, L. Fernández, A. Martínez-Arias, M. Sánchez-Sánchez, P. Concepción, J.M. López Nieto, Magnetic resonance studies on V-containing, and V,Mg-containing AFI aluminophosphates, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 219-228.
- [25] L. Canesson, Y. Boudeville, A. Tuel, Local environment of phosphorus atoms in  $\text{CoAPO}_4\text{-n}$  molecular sieves: A  $^{31}\text{P}$  NMR study, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10754-10762.
- [26] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of zeolites and related porous materials, John Wiley & Sons, Ltd., Singapore, 2007
- [27] J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, Catalytic activity and Si, Al, P ordering in microporous silicoaluminophosphates of the SAPO-5, SAPO-11, and SAPO-37 type, *J. Catal.* 126 (1990) 299-305.
- [28] B. Zibrowius, E. Löffler, M. Hunger, Multinuclear MAS NMR and IR spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31 and SAPO-34 molecular sieves, *Zeolites* 12 (1992) 167-174.
- [29] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, M. Chiesa, G. Berlier, S. Van Doorslaer, Elucidating the nature and reactivity of Ti ions incorporated in the framework of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  molecular sieves. New evidence from  $^{31}\text{P}$  HYSCORE spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7340-7343.
- [30] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, G. Berlier, M. Chiesa,  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}_2$  interaction with tetrahedral  $\text{Ti}^{3+}$  ions isomorphously substituted in the framework of  $\text{TiAlPO}_4\text{-5}$ . A combined pulse EPR, pulse ENDOR, UV-Vis and FT-IR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 987-995.

- [31] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, Synthesis of SiVPI-5 with enhanced activity in acid catalysed reactions, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 731-732.
- [32] A.M. Prakash, S. Unnikrishnan, K.V. Rao, Synthesis and characterization of silicon-rich SAPO-44 molecular sieves, *Appl. Catal., A* 110 (1994) 1-10.
- [33] <http://science.widener.edu/svb/spectrum/spectra/nmr/nmr037.pdf>.
- [34] R.F. Mortlock, A.T. Bell, C.J. Radke, Phosphorus-31 and aluminum-27 NMR investigations of highly acidic, aqueous solutions containing aluminum and phosphorus, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 767-774.
- [35] R.F. Mortlock, A.T. Bell, C.J. Radke, Phosphorus-31 and aluminum-27 NMR investigations of the effects of pH on aqueous solutions containing aluminum and phosphorus, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 775-782.
- [36] H.X. Li, M.E. Davis, Further studies on aluminophosphate molecular sieves. Part 2. VPI-5 and related aluminophosphate materials, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 957-964.
- [37] K. Nakashiro, Y. Ono, S. Nakata, Y. Morimura, Characterizations of MAPO-36 molecular sieve by solid-state NMR, *Zeolites* 13 (1993) 561-564.
- [38] M.H. Zahedi-Niaki, F. Beland, L. Bonneviot, S. Kaliaguine, XANES and XPS studies of titanium aluminophosphate molecular sieves, en: R. Aiello, G. Giordano, F. Testa (Eds.), *Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium - Proceedings of the 2nd International FEZA Conference, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2002, Vol. 142, pp. 125-133.
- [39] M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, A comparative study of titanium-containing aluminophosphate molecular sieves TAPO-5, TAPO-11 and TAPO-36, en: S.K.I. Hakze Chon, U. Young Sun (Eds.), *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, Vol. 105, pp. 1013-1020.
- [40] Y. Hasegawa, A. Ayame, Investigation of oxidation states of titanium in titanium silicalite-1 by X-ray photoelectron spectroscopy, *Catal. Today* 71 (2001) 177-187.
- [41] A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, Activity of Ti-Beta catalyst for the selective oxidation of alkenes and alkanes, *J. Catal.* 145 (1994) 151-158.
- [42] J.C. Torres, D. Cardoso, R. Pereira, The influence of Si/Al and Si/Ti molar ratios of different [Ti, Al]-beta catalysts in the partial oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide, *Microporous Mesoporous Mater.* 136 (2010) 97-105.

***8. INCORPORACIÓN DE Ti(III) EN MATERIALES  
MICROPOROSOS  $\text{AlPO}_4$  CON ESTRUCTURAS  
DIFERENTES A AlPO-5***



## CAPÍTULO 8

### INCORPORACIÓN DE Ti(III) EN MATERIALES MICROPOROSOS $\text{AlPO}_4$ CON ESTRUCTURAS DIFERENTES A $\text{AlPO}_5$

<b>8.1. Introducción .....</b>	<b>306</b>
<b>8.2. Síntesis de los materiales .....</b>	<b>306</b>
<b>8.3. Caracterización de los materiales.....</b>	<b>308</b>
8.3.1. Materiales obtenidos de síntesis .....	308
8.3.2. Materiales calcinados .....	318
<b>8.4. Actividad catalítica de los materiales.....</b>	<b>327</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>331</b>

## 8.1. INTRODUCCIÓN

---

La gran versatilidad que ofrecen los materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  para la incorporación de diferentes heteroátomos, resultando en los denominados materiales MeAPO, no es evidentemente exclusiva del AIPO-5. Numerosos iones metálicos se han tratado de incorporar en las diversas estructuras que existen basadas en este tipo de redes [1, 2], por sustitución de los átomos de Al(III) o de P(V), mediante los distintos mecanismos de incorporación. Atendiendo al heteroátomo de interés de esta tesis, también se ha descrito la introducción de centros de titanio en varias estructuras de tipo  $\text{AlPO}_4$  [3-10], mediante los procedimientos convencionales de síntesis, es decir, empleando fuentes de Ti(IV) en la preparación de los geles.

En vista del prometedor comportamiento catalítico que han mostrado los diferentes materiales Ti(III)APO-5 y Ti(III)APSO-5, de acuerdo con los resultados descritos en los capítulos anteriores, parece interesante tratar de ampliar la estrategia de síntesis desarrollada a otras estructuras de tipo  $\text{AlPO}_4$ . En ese sentido, en este capítulo se recogen los resultados obtenidos en la preparación de materiales con estructuras diferentes a la del AIPO-5, en particular AIPO-11 (AEL) y AIPO-41 (AFO), mediante la introducción de Ti(III) en sus geles de síntesis. Asimismo, se describe el comportamiento catalítico que los materiales obtenidos tuvieron como catalizadores en la oxidación de ciclohexeno.

## 8.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

---

La síntesis de materiales con estructuras de tipo  $\text{AlPO}_4$  diferentes a AIPO-5 con introducción de Ti(III) se llevó a cabo como se describe en el apartado 3.2.1 del procedimiento experimental de este trabajo. Los geles de síntesis se prepararon de manera similar a los de los materiales Ti(III)APO-5 descritos en los capítulos previos, con la única diferencia del agente director de estructura utilizado. Tanto la preparación del gel como el llenado y cierre de los autoclaves se realizó en el interior de una bolsa de guantes bajo atmósfera controlada de nitrógeno. Como fuente de Ti(III) se empleó  $\text{TiCl}_3$  en disolución acuosa de HCl, por tanto, en la composición de gel aparece el HCl que inevitablemente se añade con esta fuente de  $\text{TiCl}_3$ , en una relación molar dada a su vez por la relación de Ti(III) y por la composición exacta del lote del reactivo utilizado

(proporcionada por el proveedor Sigma-Aldrich). Como agente director de estructura se utilizó dipropilamina (DPA), que permitió la obtención tanto de materiales Ti(III)APO-11 como de materiales Ti(III)APO-41. Su relación molar se varió en algún experimento con el fin de compensar la variación de pH generada por el HCl añadido con la fuente de Ti(III). El tratamiento hidrotérmico se llevó a cabo en estufa convencional a 160 °C durante diferentes tiempos de cristalización. En la Tabla 8.1 se detallan la composición de gel y las condiciones de síntesis de los distintos experimentos llevados a cabo, cuya composición molar de gel, expresada de manera general, es:

$$(1-x) \text{ Al} : 1,00 \text{ P} : x \text{ Ti(III)} : z \text{ DPA} : 25 \text{ H}_2\text{O} : 8x \text{ HCl}$$

Las diferentes muestras se denominaron siguiendo el patrón: Ti(III) seguido del contenido de titanio en el gel expresado como  $x \cdot 100$ - tiempo de cristalización en horas (h)- un número que indica la fase mayoritaria obtenida en cada serie de muestras, “11” si ésta es  $\text{AlPO}_5$  (AEL) o “41” si es  $\text{AlPO}_4$  (AFO). Como ejemplo, la muestra Ti(III)2-21h-11 corresponde al material que se preparó con una relación molar Ti(III)/P de 0,02 durante un tiempo de cristalización de 21 h y, tanto esta como las demás muestras de su serie, cristalizaron con estructura  $\text{AlPO}_5$  como fase mayoritaria.

**Tabla 8.1.** Composición de gel y condiciones de síntesis de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 sintetizados.

Muestra	$x^a$	$z^a$	t / h	pH <sub>gel</sub>	pH <sub>crist</sub> <sup>b</sup>	Producto	$\eta$ sólido <sup>c</sup>
Ti(III)2-7h-11	0,02	0,80	7	6,1	5,8	Amorfo	16,9
Ti(III)2-21h-11	0,02	0,80	21	6,1	5,9	AEL	11,4
Ti(III)2-48h-11	0,02	0,80	48	6,1	6,6	AEL	11,4
Ti(III)4-4h-41	0,04	0,80	4	5,8	5,0	Amorfo	17,8
Ti(III)4-7h-41	0,04	0,80	7	5,8	5,5	Amorfo	17,7
Ti(III)4-21h-41	0,04	0,80	21	5,8	5,3	AFO	17,1
Ti(III)4-69h-41	0,04	0,80	69	5,8	6,1	AFO+AEL	16,2
Ti(III)10-7h-41	0,10	1,97	7	6,6	5,7	Amorfo	16,0
Ti(III)10-21h-41	0,10	1,97	21	6,6	5,5	Amorfo	17,8
Ti(III)10-48h-41	0,10	1,97	48	6,6	5,6	AFO+amorfo	17,3

<sup>a</sup> Composición general de gel:  $(1-x) \text{ Al} : 1,00 \text{ P} : x \text{ Ti(III)} : z \text{ DPA} : 25 \text{ H}_2\text{O} : n \text{ HCl}$

<sup>b</sup> pH<sub>crist</sub> corresponde el pH de las aguas madres tras el proceso de cristalización.

<sup>c</sup>  $\eta$  sólido se calcula como la masa de sólido obtenido respecto de la masa de gel.

### 8.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

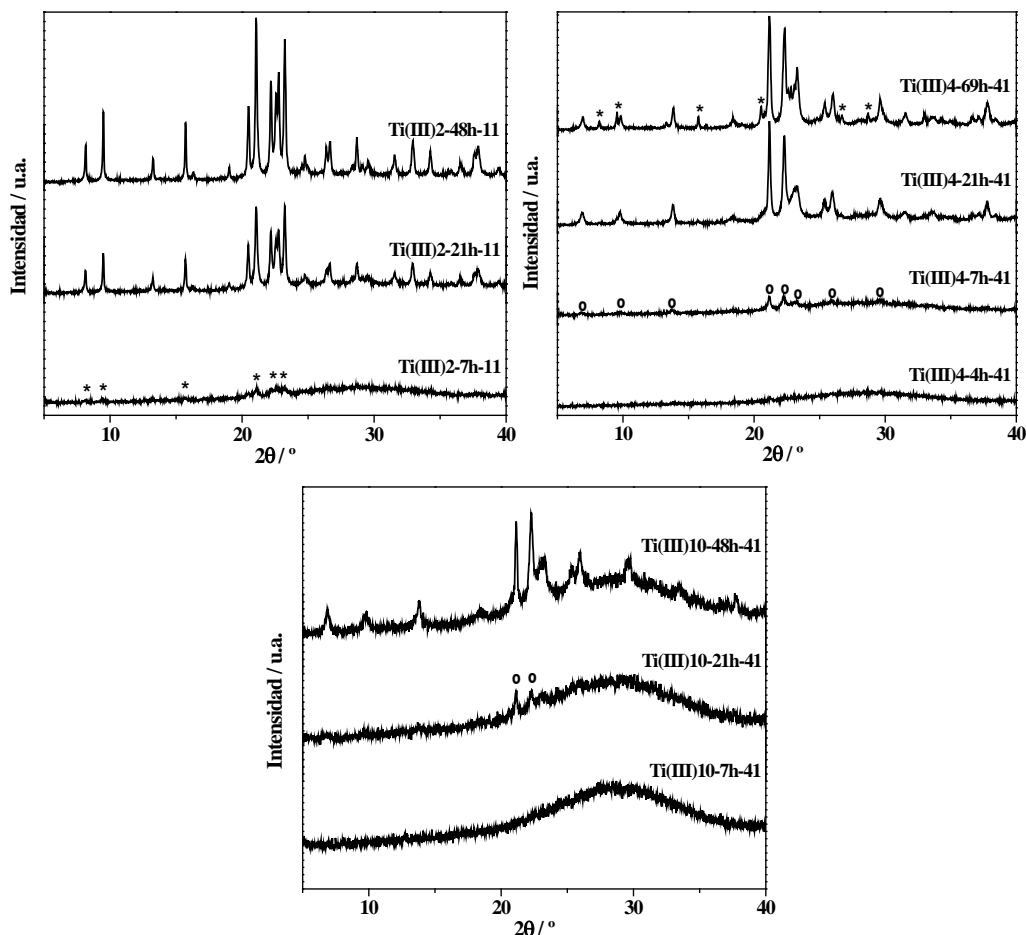
---

#### 8.3.1. Materiales obtenidos de síntesis

##### *Difracción de rayos X*

Los difractogramas de rayos X de los materiales preparados con las distintas composiciones de gel y bajo las condiciones de síntesis indicadas en la Tabla 7.1, se representan en la Figura 7.1. El contenido de Ti(III) en el gel de síntesis tiene un importante efecto sobre la fase cristalina obtenida, ya que al aumentar éste se favorece la formación de la estructura  $\text{AlPO}_4$ -41 frente a  $\text{AlPO}_4$ -11. Los patrones de difracción de las muestras obtenidas con la menor relación molar de heteroátomo ( $x = 0,02$ ) presentan las difracciones características de la estructura  $\text{AlPO}_4$ -11 [11] en ausencia de difracciones correspondientes a otras fases cristalinas (Figura 7.1 izquierda). A sólo 7 h de cristalización (Ti(III)2-7h-11) el difractograma indica que el material obtenido es mayormente amorfo, aunque empiezan a formarse cristales de  $\text{AlPO}_4$ -11 puesto que se observan algunas difracciones de baja intensidad características de dicha estructura (indicadas con un asterisco). Con el tiempo de cristalización la intensidad de las difracciones aumenta y disminuye el fondo del difractograma presente en la muestra Ti(III)2-7h-11 e indicativo de la presencia de una importante cantidad de material amorfo. Como se ha mencionado más arriba, al aumentar el contenido de Ti(III) en el gel de síntesis se favorece la formación de la estructura  $\text{AlPO}_4$ -41. Con una relación molar de Ti(III)  $x = 0,04$  y tras 7 h de tratamiento hidrotérmico se hacen evidentes algunas difracciones correspondientes a la fase cristalina AFO (indicadas con círculos en la Figura 7.1 derecha), que aumentan de intensidad con el tiempo de cristalización. Un tiempo excesivamente largo (69 h) da lugar a la cristalización de una mezcla de fases, ya que junto a las difracciones de la estructura  $\text{AlPO}_4$ -41 se observan algunas características de la estructura  $\text{AlPO}_4$ -11 (indicadas con asteriscos). Al seguir aumentando el contenido de Ti(III) (Figura 7.1 abajo), de acuerdo con los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el capítulo 4 de esta tesis, la cristalinidad de las muestras disminuye a un mismo tiempo de cristalización, ya que en este caso es tras 21 h de tratamiento hidrotérmico cuando se observan algunas difracciones de la estructura  $\text{AlPO}_4$ -41 (indicadas con círculos), e incluso tras 48 h el difractograma presenta un importante fondo consecuencia de una cantidad considerable de material amorfo.





**Figura 8.1.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas con diferentes contenidos de Ti(III), empleando  $\text{TiCl}_3$  en disolución acuosa de HCl como fuente de Ti(III) y DPA como ADE. Los asteriscos y los círculos indican difracciones características de las fases AEL y AFO, respectivamente.

Por tanto, resulta interesante el efecto director de estructura que pueden ejercer los átomos de Ti(III) en la cristalización de estas estructuras, ya que la obtención de  $\text{AlPO}_5$  o  $\text{AlPO}_4$  se ve favorecida en función de la concentración del heteroátomo en el gel de síntesis. Este efecto observado además sugiere de alguna forma la implicación de los átomos de Ti(III) en el proceso de cristalización e indirectamente su incorporación en la red  $\text{AlPO}_4$ . Si bien es cierto que la cristalización de la estructura  $\text{AlPO}_5$  parece estar favorecida cuando el valor de  $\text{pH}_{\text{crist}}$  es ligeramente más alto.

### **Análisis químico de ICP-OES**

La Tabla 8.2 recoge los resultados de los análisis químicos llevados a cabo mediante ICP-OES de las muestras que se obtuvieron con estructura  $\text{AlPO}_4$ -11 o  $\text{AlPO}_4$ -41 como única fase cristalina, de acuerdo con los patrones de difracción mostrados en la Figura 8.1. En ambos casos, la relación molar de titanio en el sólido resultante se corresponde bastante bien con la del gel de síntesis. En las muestras  $\text{Ti(III)2-21h-11}$  y  $\text{Ti(III)2-48h-11}$  la cantidad de titanio incorporada corresponde a 0,40 átomos por celda unidad (c.u.) en la estructura AEL (40 átomos T/c.u.), mientras que en la muestra  $\text{Ti(III)4-21h-41}$  es de 0,47 átomos de titanio por c.u. en la estructura AFO (20 átomos T/c.u.).

**Tabla 8.2.** Contenidos de Ti, Al y P en los geles de síntesis y los correspondientes valores determinados por ICP-OES de las muestras  $\text{Ti(III)APO-11}$  y  $\text{Ti(III)APO-41}$ .

Muestra	Fase cristalina	Composición del gel <sup>a</sup>			Composición del sólido <sup>b</sup>		
		Ti	Al	P	Ti	Al	P
$\text{Ti(III)2-21h-11}$	AEL	0,01	0,49	0,50	0,01	0,55	0,44
$\text{Ti(III)2-48h-11}$	AEL	0,01	0,49	0,50	0,01	0,54	0,45
$\text{Ti(III)4-21h-41}$	AFO	0,02	0,48	0,50	0,02	0,50	0,48

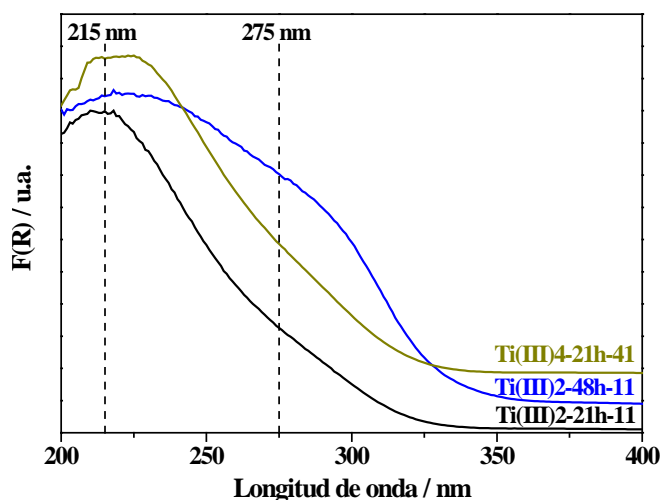
<sup>a</sup> La composición molar general del gel era:  $(1-x) \text{ Al} : 1,00 \text{ P} : x \text{ Ti(III)} : z \text{ DPA} : 25 \text{ H}_2\text{O} : n \text{ HCl}$ .

<sup>b</sup> Contenidos de Ti, Al y P expresados considerando que  $\text{Ti}+\text{Al}+\text{P}=1$ , de tal modo que la composición corresponde a la fórmula general  $\text{TO}_2$ .

### **Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa**

En la Figura 8.2 se representa la región UV de los espectros de UV-visible registrados mediante reflectancia difusa de las muestras más cristalinas que se obtuvieron con estructura  $\text{AlPO}_4$ -11 o  $\text{AlPO}_4$ -41 individualmente, después de ser expuestas al aire durante el proceso de filtración y secado. En todas las muestras se puede descartar la presencia de anatasa extrarred por ausencia de la banda correspondiente en torno a 350 nm. Los espectros de las dos muestras con menor contenido de titanio, que se obtuvieron con estructura  $\text{AlPO}_4$ -11 a dos tiempos de cristalización diferentes, muestran que al aumentar dicho tiempo la banda principal, debida a la transferencia de carga desde los oxígenos a los átomos aislados de  $\text{Ti(IV)}$  en coordinación tetraédrica, se ensancha y su máximo se desplaza hacia el rojo, desde 213 nm hasta 223 nm, aproximadamente. Además, la intensidad de la segunda

contribución localizada en torno a 275 nm se incrementa considerablemente, lo que en principio no es apropiado desde un punto de vista catalítico [12]. En estudios recientes esta banda ha sido asignada a especies  $\text{Ti-O-Ti}$  [13-15]. Por tanto, este efecto, observado también en los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  descritos en el capítulo 4, sugiere que un tratamiento térmico más largo facilita la oxidación de los átomos de  $\text{Ti(III)}$  a  $\text{Ti(IV)}$  y aumenta la probabilidad de que se formen unidades  $\text{Ti(III)-O-Ti(IV)}$ , o incluso  $\text{Ti(IV)-O-Ti(IV)}$ , por sustitución de un par  $\text{Al(III)-O-P(V)}$ , responsables de la contribución detectada en el rango 270-280 nm de los espectros [13-15].



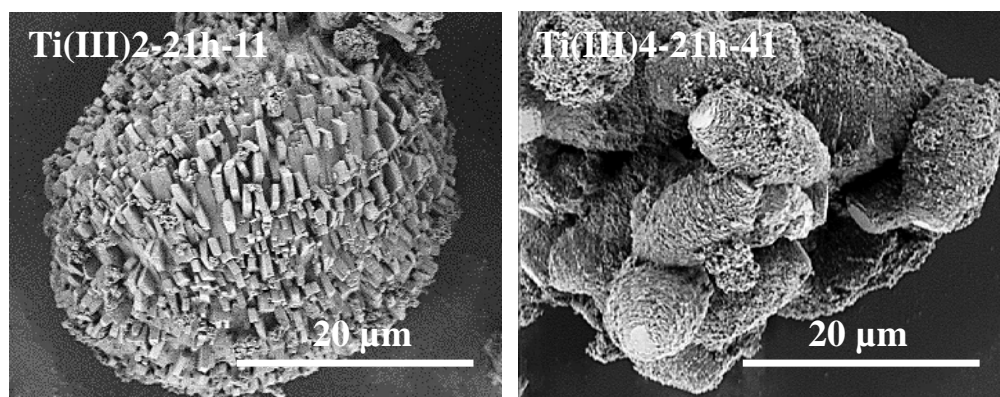
**Figura 8.2.** Región UV de los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de los materiales obtenidos de síntesis  $\text{Ti(III)APO-11}$  y  $\text{Ti(III)APO-41}$ , preparados con diferentes contenidos de  $\text{Ti(III)}$ . La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas. Los espectros se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar su comparación.

Por otro lado, la banda principal del espectro de UV de la muestra  $\text{Ti(III)4-21h-41}$ , que cristalizó con estructura  $\text{AlPO-41}$ , se centra en torno a 220 nm y la segunda contribución, atribuida a las especies  $\text{Ti-O-Ti}$ , es ligeramente más intensa que la de la muestra  $\text{Ti(III)2-21h-11}$ , obtenida tras un mismo tiempo de cristalización. Ambos materiales tienen una estructura diferente, pero ese aspecto no debería influir en los espectros de UV-visible, sino que las diferencias observadas estarán relacionadas con los mecanismos de incorporación de los iones de titanio en ambas redes. El efecto producido por el aumento del contenido de titanio tanto en el gel como en el sólido resultante (Tabla 8.2) también se observó en los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$ , y

puede estar relacionado con la mayor probabilidad de que los iones de titanio se sitúen en posiciones contiguas y formen unidades Ti–O–Ti.

### **Microscopía electrónica de barrido**

Mediante microscopía electrónica de barrido se analizaron el tamaño y la morfología de los cristales de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 cuyos difractogramas de rayos X presentaron una única fase cristalina y los espectros de UV resultaron más interesantes desde el punto de vista catalítico. En la Figura 8.3 se muestran las micrografías de barrido de las muestras Ti(III)2-21h-11 y Ti(III)4-21h-41. Ambas están constituidas por agregados policristalinos de forma elipsoide, pero los cristales que los constituyen tienen morfología diferente. En la muestra Ti(III)2-21h-11(AEL) los agregados tienen un tamaño de unos 30  $\mu\text{m}$  de largo y están formados por cristales con forma de placas rectangulares intercrecidas. Por otro lado, los agregados de la muestra Ti(III)4-21h-41 (AFO) son de menor tamaño, tienen entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  de ancho y unos 15  $\mu\text{m}$  de largo, y están formados por cristales en forma de láminas apiladas de grosor nanométrico.



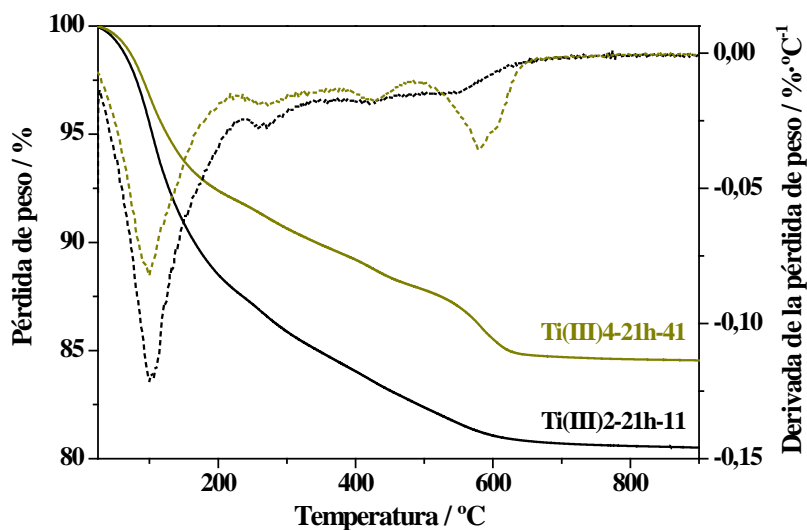
**Figura 8.3.** Micrografías de SEM de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 preparados con diferentes contenidos de Ti(III).

### **Análisis termogravimétrico y análisis químico elemental**

Mediante análisis termogravimétrico (ATG) y análisis químico elemental de C, H y N (CHN) se determinó el contenido de material orgánico ocluido en los canales

de ambas estructuras, así como la integridad de las moléculas de DPA empleado como agente director de estructura.

Las curvas de ATG y DTG de las muestras  $\text{Ti(III)2-21h-11}$  y  $\text{Ti(III)4-21h-41}$  expuestas al aire tras el tratamiento hidrotérmico se representan en la Figura 8.4. El material con estructura  $\text{AlPO-41}$  presenta hasta cuatro pérdidas de peso bien diferenciadas, mientras que en la curva de DTG del material con estructura  $\text{AlPO-11}$  por encima de 200 °C pueden intuirse las mismas pérdidas, aunque no se diferencian tan notablemente debido a una pérdida de peso mucho más continua en el análisis de ATG. En la Tabla 8.3 se recogen las pérdidas de peso que tienen lugar por debajo y por encima de 200 °C en ambos materiales. Por debajo de esta temperatura se observa una única pérdida, centrada en torno a los 100 °C, que se atribuye a la desorción de moléculas de agua. Esta pérdida es considerable en la muestra  $\text{Ti(III)2-21h-11}$ , lo que puede estar relacionado con la mayor tendencia mostrada por la estructura  $\text{AlPO-11}$  para adsorber moléculas de agua [16], y contribuye a que la pérdida total de peso en este material sea cercana al 20 %.



**Figura 8.4.** Curvas de ATG (línea sólida) y DTG (línea discontinua) de los materiales  $\text{Ti(III)APO-11}$  y  $\text{Ti(III)APO-41}$  obtenidos de síntesis preparados con diferentes contenidos de  $\text{Ti(III)}$ .

**Tabla 8.3.** Pérdidas de peso en los dos intervalos de temperatura principales y pérdida de peso total de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 obtenidos de síntesis preparados con diferentes contenidos de Ti(III).

Muestra	Pérdida de peso de agua / % (T / °C) <sup>a</sup>	Pérdida de peso de ADE / %	Pérdida de peso total / %
	T < 200°C	T > 200°C	Total
Ti(III)2-21h-11	11,48 (100)	8,01	19,49
Ti(III)4-21h-41	7,61 (97)	7,85	15,46

<sup>a</sup> Entre paréntesis se indica el máximo de la derivada de la curva de TG para la pérdida de agua.

En cuanto a la integridad de las moléculas de DPA empleada como agente director de estructura en la síntesis de ambos materiales, ésta se confirmó mediante análisis químico de CHN. La relación C/N de la molécula de DPA en estado libre es igual a 6. Por tanto, los valores recogidos en la Tabla 8.4 son muy próximos a dicha relación, indicativo de que dichas moléculas no se degradan durante el tratamiento hidrotérmico y se encuentran íntegras en los canales de las dos estructuras.

**Tabla 8.4.** Resultados de análisis químico elemental de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 obtenidos de síntesis preparados con diferentes contenidos de Ti(III), y relación C/N calculada.

Muestra	C / % p/p	H / % p/p	N / % p/p	C/N	Contenido de ADE / %
Ti(III)2-21h-11	2,59	1,92	0,75	5,3	3,6
Ti(III)4-21h-41	3,52	2,28	0,58	5,5	4,9

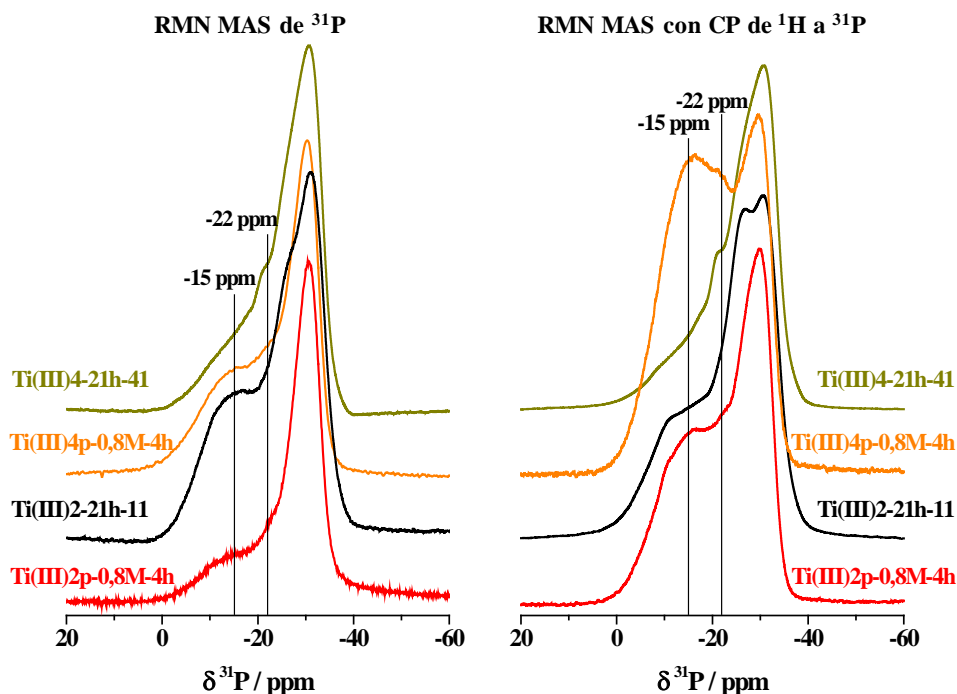
Sin embargo, el contenido de material orgánico determinado mediante esta técnica resultó ser muy inferior a la pérdida observada por encima de 200 °C en el ATG. Este efecto se ha producido en todos los materiales Ti(III)APO-5 anteriormente descritos, probablemente debido a las limitaciones experimentales de esta técnica y el gran tamaño de los cristales de las muestras analizadas, que puede dar lugar a una combustión y/o extracción incompletas del material orgánico.

### **Espectroscopía de RMN MAS de $^{31}\text{P}$ y $^{27}\text{Al}$**

En la Figura 8.5 se representan los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  de las muestras Ti(III)2-21h-11 y Ti(III)4-21h-41, con estructuras AEL y AFO, respectivamente. Ambas muestras presentan una señal

principal centrada en torno a -31 ppm en el espectro de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (Figura 8.5 izquierda), consistente con la señal atribuida a átomos de fósforo tetraédricos en entornos  $\text{P}(\text{OAl})_4$  que forman parte de la red, en otros materiales con estructuras  $\text{AlPO}_5$  y  $\text{AlPO}_4$  [17-21]. Además, se observa otra señal ancha que podría englobar las componentes descritas en los materiales  $\text{Ti(III)AlPO}_5$  a -15 ppm y la componente en torno a -22 ppm como un hombro de la señal principal, observada en los materiales  $\text{TAPO}_5$  con independencia del estado de oxidación de la fuente de titanio empleada en la síntesis, como se describe en el apartado 4.3.1 del capítulo 4. En la muestra  $\text{Ti(III)2-21h-11}$  aparece una componente adicional observada por primera vez en los materiales estudiados y centrada en -26 ppm. La intensidad de ésta última se incrementa considerablemente al aplicar una secuencia de polarización cruzada (Figura 8.5 derecha), indicativo de la proximidad de estos átomos de fósforos a núcleos  $^1\text{H}$  de baja movilidad, es decir, es muy probable que estos átomos de fósforo estén asociados a grupos hidroxilo. Sin embargo, la intensidad de la componente a -15 ppm, que en los espectros de los materiales  $\text{Ti(III)AlPO}_5$  mostrados en la Figura 4.12 del capítulo 4 también aumentaba considerablemente al aplicar una secuencia de pulso con CP de  $^1\text{H}$ , no tiene un aumento tan significativo en estas estructuras. De acuerdo con la descripción de los materiales  $\text{Ti(III)AlPO}_5$  en la sección 4.3.1 del capítulo 4, la componente a -15 ppm se asoció a la incorporación de  $\text{Ti(III)}$  en sitios de  $\text{Al(III)}$  en la red  $\text{AlPO}_4$ , puesto que su intensidad aumentaba con el contenido de titanio en el material. No obstante, hay que tener en cuenta que la intensidad de esta banda en el espectro de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  no es una consecuencia exclusiva de los sitios  $\text{P}(\text{nAl}, 4\text{-nTi})$ , ya que su intensidad excede con creces la esperada de acuerdo con el contenido de  $\text{Ti}$  incorporado. También puede estar asociada a la presencia de una cantidad proporcional de aluminio con coordinación mayor de 4, que interacciona con moléculas de agua y/o grupos hidroxilo [22, 23] o de una considerable cantidad de agua más retenida, según los análisis termogravimétricos de los materiales  $\text{Ti(III)AlPO}_5$  (en torno a 130 °C, Tabla 4.3 y Figura 4.11), también detectada en estas muestras aunque a temperaturas algo menores (100 °C, Figura 8.4 y Tabla 8.3). En este contexto, no es extraño que comparando los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las muestras  $\text{Ti(III)2-21h-11}$  y  $\text{Ti(III)4-21h-41}$ , la intensidad de la banda a -15 ppm no sea proporcional al contenido de titanio sino que sea función de la cantidad de agua más retenida, que es mayor en la muestra  $\text{Ti(III)AlPO}_5$  que en la  $\text{Ti(III)AlPO}_4$  (Figura 8.4 y Tabla 8.3) y que también se manifiesta en los RMN de  $^{27}\text{Al}$  (Figura 8.6).

Por otro lado, el descenso de la intensidad de la banda cuando el espectro de  $^{31}\text{P}$  se registra con una secuencia de pulso de polarización cruzada, habría que buscarlo en la retención más moderada de esa agua, que llega a ser de hasta  $40^\circ\text{C}$  más baja en  $\text{Ti(III)APO-41}$  (Tabla 8.3 y Figura 8.4) que en un  $\text{Ti(III)APO-5}$  (Tabla 4.3 y Figura 4.11). Es presumible que estas diferencias en el entorno de los átomos T y en la retención del agua estén de alguna forma condicionadas por las diferencias estructurales.

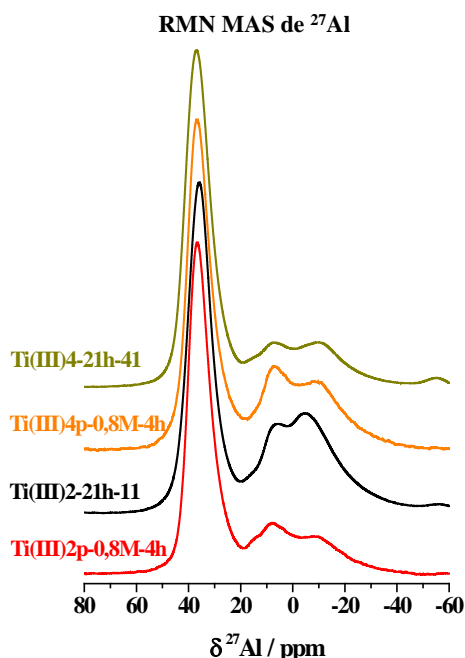


**Figura 8.5.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de los materiales  $\text{Ti(III)APO-11}$  y  $\text{Ti(III)APO-41}$  preparados con DPA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en disolución como fuente de iones  $\text{Ti(III)}$  con diferentes contenidos de Ti. Se muestran los correspondientes espectros de los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  descritos en el capítulo 4 para comparación. La intensidad de todos los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

Los correspondientes espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  se representan en la Figura 8.6. Tanto el espectro de la muestra  $\text{Ti(III)2-21h-11}$  como el de la muestra  $\text{Ti(III)4-21h-41}$  están dominados por una señal intensa centrada en torno a  $36\text{--}37\text{ ppm}$ , indicativa de la coordinación tetraédrica de los átomos de aluminio en las redes  $\text{AlPO-11}$  y  $\text{AlPO-41}$  [19-21]. Además, ambos espectros presentan otras dos señales a campo



más alto y muy similares a la señal anisotrópica descrita en los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  en la sección 4.3.1 del capítulo 4, atribuida a átomos de aluminio de la red en coordinación superior a 4, debido a su interacción con moléculas de agua. Como se ha comentado anteriormente, la intensidad de esta señal es considerablemente mayor en la muestra  $\text{Ti(III)2-21h-11}$ , lo que guarda relación con la pérdida de agua centrada en  $100\text{ }^\circ\text{C}$  que se registró en el ATG, y probablemente contribuya a incrementar la intensidad de la componente a  $-15\text{ ppm}$  en el espectro de  $^{31}\text{P}$  de esta muestra.



**Figura 8.6.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales  $\text{Ti(III)APO-11}$  y  $\text{Ti(III)APO-41}$  preparados con DPA como ADE y  $\text{TiCl}_3$  en disolución como fuente de iones  $\text{Ti(III)}$  con diferentes contenidos de Ti. Para comparación también se muestran los correspondientes espectros de los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  descritos en el capítulo 4. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a sus intensidades máximas.

A diferencia de la estructura  $\text{AlPO}_5$  donde sólo existe una posición de átomos tetraédricos no equivalentes, en los materiales obtenidos de síntesis con estructura  $\text{AlPO-11}$  y  $\text{AlPO-41}$  hay varias sitios cristalográficamente independientes [11], por lo que se podría observar más de una señal en los espectros de RMN [24]. De acuerdo con la bibliografía, en los espectros de  $^{31}\text{P}$  de los materiales con estructura  $\text{AlPO-41}$ , en alguna ocasión se han observado varias señales correspondientes a los átomos de

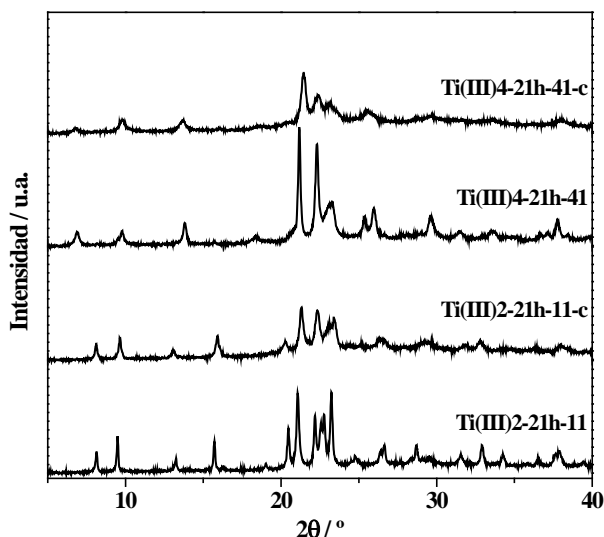
fósforo en las distintas posiciones cristalográficas [16, 19, 21]. Sin embargo, en sus espectros RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$ , así como en los de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  de los materiales con estructura AIPO-11 no se han resuelto las señales de los sitios cristalográficos independientes [17, 19-21]. En los espectros de RMN mostrados en las Figuras 8.5 y 8.6, tampoco se observan señales atribuibles a las distintas posiciones tetraédricas.

### 8.3.2. Materiales calcinados

Las dos muestras que se obtuvieron con estructuras AIPO-11 y AIPO-41 puras, Ti(III)2-21h-11 y Ti(III)4-21h-41, respectivamente, se sometieron al proceso de calcinación para eliminar la materia orgánica ocluida en los canales de las estructuras microporosas, con objeto de poder evaluar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante. Las muestras se calcinaron según el procedimiento descrito en el apartado 3.3 del capítulo 3 de este trabajo. Para diferenciar las muestras sometidas a este proceso de las correspondientes obtenidas directamente de la síntesis se añade una letra “c” al final de los nombres con los que se han designado.

#### *Difracción de rayos X*

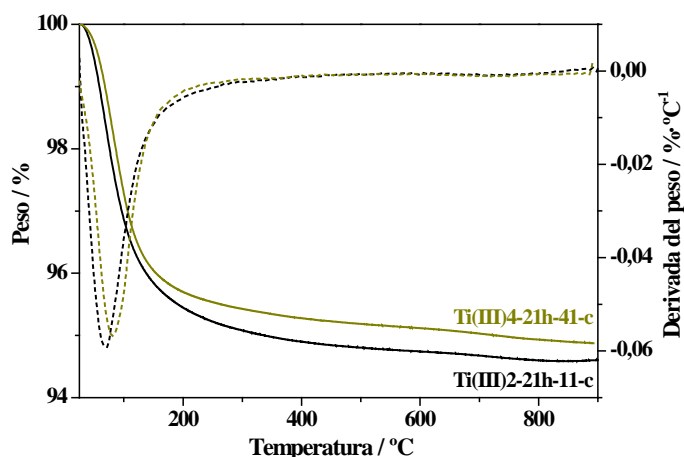
Mediante difracción de rayos X (Figura 8.7) se comprueba que la estructura de ambos materiales permanece inalterada después del proceso de calcinación, con los cambios que se han observado en bibliografía para esos materiales [16, 25], aunque, en ambos casos, los picos de difracción disminuyen notablemente de intensidad. Probablemente, este efecto se deba a una pérdida de cristalinidad como consecuencia de las severas condiciones de calcinación a las que se someten las muestras.



**Figura 8.7.** Difractogramas de rayos X de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 tras el proceso de calcinación.

### **Análisis termogravimétrico**

Para confirmar la efectividad de la calcinación y asegurar la eliminación de todo el material orgánico que se encontraba en el interior de los canales de las estructuras, se lleva a cabo el análisis termogravimétrico de cada una de las muestras. En la Figura 8.8 se representan las curvas de ATG y DTG resultantes, donde se observa una única pérdida por debajo de 100 °C que corresponde a la desorción de las moléculas de agua que ocupan el espacio interno de los canales en ausencia de material orgánico. La mayor temperatura a la que se pierde el agua en las muestras no calcinadas (Figura 8.4) apoya la interpretación de que en esas muestras al menos parte del agua tiene un papel/interacción que va más allá de ocupar el volumen hueco de los canales.

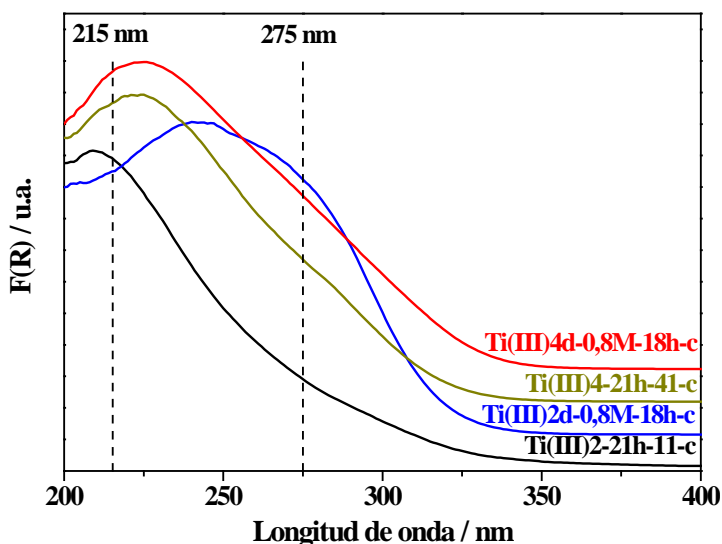


**Figura 8.8.** Curva de ATG (línea sólida) y DTG (línea discontinua) de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 tras el proceso de calcinación.

### **Espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa**

Los espectros de UV-visible registrados mediante reflectancia difusa de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 calcinados se comparan en la Figura 8.9 con los de los materiales Ti(III)APO-5 preparados con la misma fuente de Ti(III) (en disolución acuosa de HCl) con contenidos de titanio en los sólidos, determinados mediante ICP, lo más similares posible (Tabla 8.5). La banda principal observada en la región UV del espectros de la muestra Ti(III)2-21h-11-c se centra a menor longitud de onda, 210 nm, que la correspondiente muestra Ti(III)APO-5 (Ti(III)2d-0,8M-18h-c), puesto que el espectro de la última presenta una banda muy ancha centrada en 240 nm y con una importante contribución en torno a 275 nm, asignada a especies Ti–O–Ti de acuerdo con estudios recientes descritos en bibliografía [13-15]. Dicha contribución también está presente en la muestra Ti(III)2-21h-11-c pero es considerablemente menos intensa, teniendo ambas el mismo contenido de titanio. El espectro del material Ti(III)4-21h-41-c, con estructura  $\text{AlPO}_4$ -41, es muy similar al de la muestra homóloga con estructura  $\text{AlPO}_5$  (Ti(III)4d-0,8M-18h-c). El máximo de la banda principal en ambos espectros se sitúa en 223 nm, pero la segunda contribución, correspondiente a las especies Ti–O–Ti es ligeramente más intensa en el material Ti(III)APO-5. Sin embargo está pequeña diferencia puede estar relacionada con su contenido de titanio

algo más alto (0,031 frente a 0,023 en  $\text{Ti(III)APO-41}$ , Tabla 8.5), ya que en el capítulo 4 se observó que en los espectros de UV de los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  dicha contribución aumentaba con el contenido de este heteroátomo.

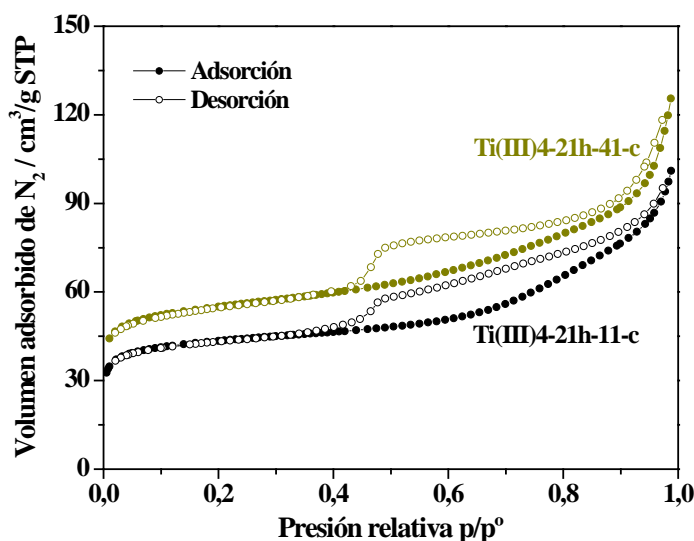


**Figura 8.9.** Región UV de los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de los materiales  $\text{Ti(III)APO-11}$  y  $\text{Ti(III)APO-41}$  calcinados. También se representan los espectros de las muestras  $\text{Ti(III)APO-5}$  con contenido de Ti similar. Los espectros se han normalizado con respecto a sus intensidades máximas y se han desplazado a lo largo del eje Y para facilitar la comparación.

### Adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los materiales  $\text{Ti(III)APO-11}$  y  $\text{Ti(III)APO-41}$  calcinados se analizaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno, dando como resultado las isotermas que se representan en la Figura 8.10. Los datos de volumen de poro y área específica calculados a partir de sus ramas de adsorción se recogen en la Tabla 8.5, junto con los datos de los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  empleados para comparación con contenidos de titanio lo más similares posible y preparados con ambas fuentes de  $\text{TiCl}_3$ . Los resultados obtenidos en las muestras  $\text{Ti(III)2-21h-11-c}$  y  $\text{Ti(III)4-21h-41-c}$  están de acuerdo con los valores reportados en bibliografía para otros materiales con estructuras  $\text{AlPO-11}$  y  $\text{AlPO-41}$  [19, 26-28], indicativo de que ambas muestras se obtuvieron con una cristalinidad aceptable. No obstante, en ambos

casos los valores de superficie específica y volumen de poro son inferiores a los de los correspondientes materiales Ti(III)APO-5. Los valores de área específica de las tres estructuras siguen el orden  $\text{AlPO}_5 > \text{AlPO}_{41} > \text{AlPO}_{11}$ , lo que es consistente con sus diferentes tamaños de poro [11] al ser las tres estructuras unidireccionales.



**Figura 8.10.** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales calcinados Ti(III)2-21h-11-c y Ti(III)4-21h-41-c.

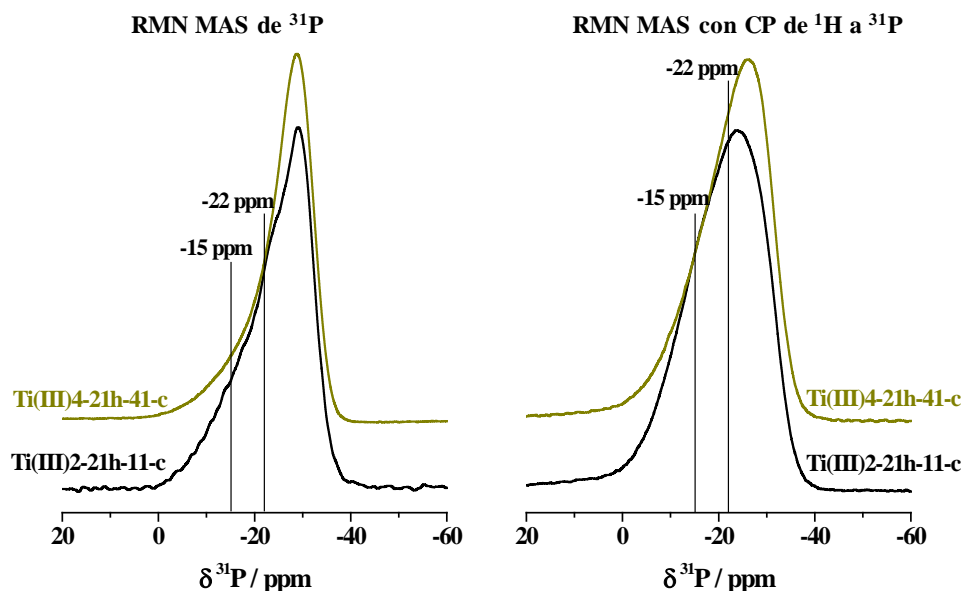
**Tabla 8.5.** Propiedades texturales de los materiales calcinados Ti(III)2-21h-11-c y Ti(III)4-21h-41-c, en comparación con los correspondientes materiales Ti(III)APO-5 con contenidos de Ti similares.

Muestra	Fase cristalina	Ti <sup>a</sup>	Área específica / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$			Volumen de poro / $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$		
			$A_{\text{BET}}$	$A_{\text{micro}}$	$A_{\text{ext}}$	$V_{\text{Tot}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{ext}}$
Ti(III)2-21h-11-c	AEL	0,01	159	125	34	0,145	0,052	0,138
Ti(III)2d-0,8M-18h-c	AFI	0,01	316	293	23	0,163	0,123	0,050
Ti(III)4-21h-41-c	AFO	0,02	200	146	54	0,177	0,062	0,140
Ti(III)4d-0,8M-18h-c	AFI	0,03	284	215	69	0,248	0,091	0,187

<sup>a</sup> Contenido de Ti en los sólidos determinado mediante análisis de ICP, expresado de tal manera que  $\text{Ti}+\text{Al}+\text{P}=1$ , de acuerdo con la fórmula general  $\text{TiO}_2$ .

**Espectroscopía de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$**

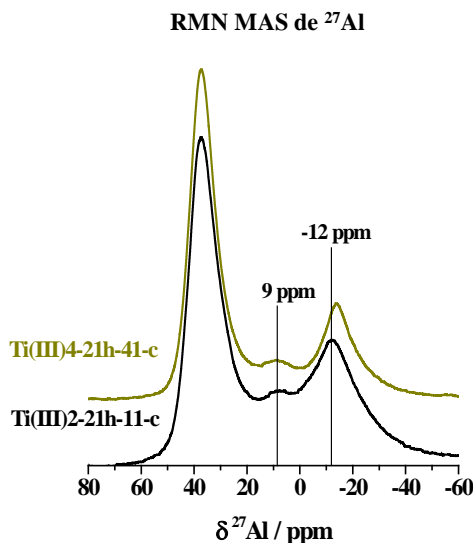
Los espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  de las muestras calcinadas, mostrados en la Figura 8.11 (izquierda), son ligeramente diferentes a los de las correspondientes obtenidas de síntesis, como ya ocurría en los materiales homólogos Ti(III)APO-5. Tras el proceso de calcinación, los espectros están formados por una banda centrada en -29 ppm, aproximadamente, asignada a los átomos de fósforo en coordinación tetraédrica [16, 21, 29]. Esta banda es ancha y asimétrica en la zona de campo bajo, donde probablemente se encuentran englobadas las componentes a -10, -15 y -22 ppm descritas en los espectros de los materiales obtenidos de síntesis. Por tanto, la presencia de la componente a -15 ppm, relacionada con la incorporación de Ti(III) en sitios de Al(III) de la red  $\text{AlPO}_4$ , podría indicar que estos iones permanecen en la estructura tras el proceso de calcinación. Especialmente la intensidad de dicha componente aumenta en los espectros de RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (Figura 8.11 derecha), al igual que en los materiales Ti(III)APO-5, lo que sugiere que las diferentes tendencias encontradas por aplicación de polarización cruzada en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  antes de calcinar entre las muestras Ti(III)APO-11 y TiAPO-41, por un lado, y Ti(III)APO-5, por otro, no tienen ninguna influencia en las muestras calcinadas ni presumiblemente en la actividad catalítica intrínseca de los centros de Ti. Por consiguiente, es probable que la señal observada englobe las resonancias tanto de los átomos de fósforo en entornos  $\text{P}(\text{OAl})_4$  y  $\text{P}(4-n\text{Al}, n\text{Ti})$  como de los grupos  $\text{P}-\text{OH}$  y los átomos de fósforo afectados por la hidratación de los átomos de aluminio.



**Figura 8.11.** Espectros de RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  (izquierda) y RMN MAS con CP de  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  (derecha) de los materiales calcinados  $\text{Ti(III)2-21h-11-c}$  y  $\text{Ti(III)4-21h-41-c}$ . La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

Por otro lado, los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras  $\text{Ti(III)2-21h-11-c}$  y  $\text{Ti(III)4-21h-41-c}$  se representan en la Figura 8.12. Ambos espectros están dominados por una señal centrada en 37 ppm, que corresponde al desplazamiento químico típico de átomos de aluminio en coordinación tetraédrica tanto en materiales  $\text{AlPO-11}$  como  $\text{AlPO-41}$  [16, 21, 29]. De manera similar a los espectros de los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  descritos anteriormente en esta tesis, en este caso también se observan otras señales a campo más alto, que corresponden a especies de aluminio en coordinación superior a cuatro. Es probable que estas señales resulten de la coordinación de moléculas de agua, que difunden libremente a través de los canales de los materiales calcinados, a los átomos de aluminio de la red, cuyo entorno de coordinación difiere del que presentaban previamente al proceso de calcinación de las muestras (Figura 8.6). En cualquier caso, como se ha descrito para los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$ , las especies de Al con coordinación mayor de 4 antes y después de calcinar son de naturaleza diferente.



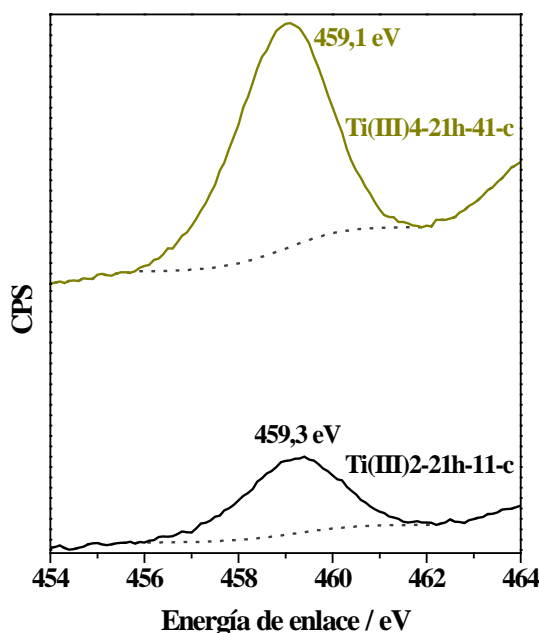


**Figura 8.12.** Espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales calcinados Ti(III)2-21h-11-c y Ti(III)4-21h-41-c. La intensidad de los espectros se ha normalizado con respecto a las intensidades máximas.

### **Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

Finalmente, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para caracterizar el entorno de titanio y la composición química en la superficie de los materiales. La Figura 8.13 muestra los espectros del nivel electrónico  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  de las muestras calcinadas Ti(III)2-21h-11-c y Ti(III)4-21h-41-c. El máximo de las líneas de emisión registradas se sitúa a valores de energía de enlace muy parecidos y superiores al asignado a los átomos de titanio en coordinación octaédrica en anatasa extrarred (457,8-458,0 eV) [30, 31]. Por tanto, puede descartarse la presencia de especies de este tipo en los materiales, de acuerdo también con los espectros de UV (Figuras 8.2 y 8.9). Además, indica que, a pesar de que la contribución en torno a 275 nm de los espectros de UV sugiere la presencia de unidades  $\text{Ti-O-Ti}$ , el grado de polimerización de estas unidades es bajo, puesto que la energía de enlace en el espectro de XPS está lejos de la que presenta la red de anatasa formada únicamente por enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$ . Por otro lado, las energías de enlace obtenidas se encuentran dentro del mismo rango que las de los espectros de los materiales Ti(III)APO-5 descritos en el apartado 4.3.2 del capítulo 4 de este trabajo. Sin embargo, el espectro de la muestra Ti(III)2-21h-11 se centra aproximadamente 1 eV por encima de la

energía de enlace registrada en un material  $\text{Ti(IV)APO-11}$  convencional [9] con el mismo contenido de titanio tanto en el sólido global, determinado por análisis de ICP, como en la superficie (Tabla 8.6), situándose éste en 458,2 eV. Este valor es muy cercano al asignado a los átomos de titanio de la anatasa, por tanto, esta significativa diferencia podría indicar una importante variación en el entorno de coordinación de los centros de titanio cuando éstos se introducen en la estructura  $\text{AlPO-11}$  como  $\text{Ti(III)}$  o como  $\text{Ti(IV)}$ , al menos en la superficie de los materiales, siendo ventajosa la introducción de  $\text{Ti(III)}$ .



**Figura 8.13.** Espectros de XPS de  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  de los materiales calcinados  $\text{Ti(III)2-21h-11-c}$  y  $\text{Ti(III)4-21h-41-c}$ .

En la Tabla 8.6 se recogen los valores de energía de enlace de las líneas de emisión  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ ,  $\text{Al}_{2p}$  y  $\text{P}_{2p}$  de los materiales  $\text{Ti(III)APO-11}$  y  $\text{Ti(III)APO-41}$ , y la composición química tanto de la superficie como del sólido global, determinadas por XPS e ICP, respectivamente. Las energías de enlace de los niveles electrónicos  $\text{Al}_{2p}$  y  $\text{P}_{2p}$  coinciden con los valores observados habitualmente en los materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$  [9]. La composición química de la superficie de la muestra  $\text{Ti(III)2-21h-11}$  es bastante cercana a la composición global obtenida mediante análisis de ICP. En la muestra  $\text{Ti(III)4-21h-41}$ , la concentración de titanio en la superficie es ligeramente

superior a la determinada en el sólido, así como la concentración de fósforo, mientras que la de aluminio, por el contrario, disminuye.

**Tabla 8.6.** Energías de enlace de las líneas de XPS de los distintos elementos presentes en los materiales calcinados Ti(III)2-21h-11-c y Ti(III)4-21h-41-c. Composición química de los sólidos, obtenida por análisis químico de ICP, y de la superficie, obtenida a partir de los análisis de XPS.

Muestra	Energías de enlace <sup>a</sup> / eV			Composición del sólido (ICP) <sup>b</sup>			Composición de la superficie (XPS) <sup>b</sup>		
	Ti <sub>2p3/2</sub>	Al <sub>2p</sub>	P <sub>2p</sub>	Ti	Al	P	Ti	Al	P
Ti(III)2-21h-11-c	459,3	74,7	134,2	0,010	0,554	0,436	0,012	0,559	0,429
Ti(III)4-21h-41-c	459,1	74,6	134,0	0,023	0,496	0,481	0,037	0,449	0,514

<sup>a</sup> Energías de enlace en referencia a la señal de  $\text{C}_{1s}=284,6$  eV [31].

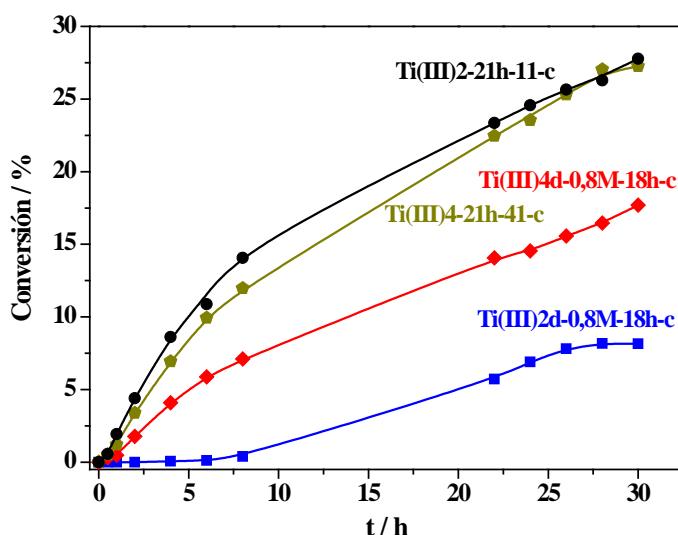
<sup>b</sup> Contenidos de Ti, Al y P expresados como fracción molar, de tal manera que las composiciones dadas corresponden a la fórmula general  $\text{TO}_2$ .

## 8.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES

El comportamiento catalítico de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41, cuya síntesis y caracterización se describen a lo largo de este capítulo, se estudió en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  bajo condiciones de reacción anhidras, en comparación con los materiales Ti(III)APO-5 previamente estudiados. La eliminación del agua que acompaña al oxidante comercial ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % p/p), así como la propia reacción se llevan a cabo de acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.5.1 del capítulo 3.

La actividad catalítica que presentan las muestras calcinadas Ti(III)2-21h-11-c y Ti(III)4-21h-41-c se compara con la de las correspondientes muestras Ti(III)APO-5, obtenidas con contenido de titanio lo más similar posible (Tabla 8.5). En la Figura 8.14 se representan las curvas de conversión en función del tiempo de reacción de todos los materiales. La conversión alcanzada con los catalizadores Ti(III)2-21h-11-c y Ti(III)4-21h-41-c es superior a la alcanzada con el material Ti(III)APO-5. La velocidad de reacción en las primeras horas de la reacción del material Ti(III)APO-41 (Ti(III)4-21h-41-c) es cerca de 2 veces mayor que en el correspondiente material

Ti(III)APO-5 (Ti(III)4d-0,8M-18h-c). Por otro lado, mientras que el material Ti(III)APO-11 (Ti(III)2-21h-11) tiene la mayor conversión de los cuatro aquí estudiados, la conversión de la correspondiente muestra con estructura APO-5 (Ti(III)2d-0,8M-18h-c) es prácticamente nula hasta las 6 horas de reacción. Esta diferencia tan acusada es, probablemente, una consecuencia del diferente entorno de coordinación de los centros de titanio en ambos materiales, de acuerdo con sus espectros de UV mostrados en la Figura 8.9.



**Figura 8.14.** Cinética de la conversión de ciclohexeno con el tiempo de reacción sobre los catalizadores calcinados Ti(III)2-21h-11-c (círculos) y Ti(III)4-21h-41-c (pentágonos) y los correspondientes materiales Ti(III)APO-5 con contenidos de Ti similares.

En la Tabla 8.7 se recogen los valores de conversión total al final de la reacción (30 h) y su división en las dos rutas de reacción posibles en la oxidación de ciclohexeno, explicadas en el apartado 1.2.2 de la Introducción de esta tesis. Los resultados indican que el patrón de reacción seguido por los distintos catalizadores es el mismo en todos los casos. La ruta de reacción que da lugar a los productos de oxidación alílica es la dominante también sobre los catalizadores con estructuras APO-11 y APO-41, con una selectividad a los productos resultantes de esta ruta superior al 80 % en todos los casos. En la Tabla 8.7, además, se muestran los valores de actividad por centro de titanio de cada catalizador, expresada como Turn Over Number (TON). Esta actividad es considerable para el material Ti(III)2-21h-11-c, dado que su conversión de ciclohexeno es notablemente mayor que la del material

Ti(III)2d-0,8M-4h-c, con estructura  $\text{AlPO}_5$  y contenido de titanio similar, como se ha explicado en el párrafo anterior.

**Tabla 8.7.** Conversión y rendimiento a las dos rutas de reacción posibles en la oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre los catalizadores Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41, obtenidos con diferente contenido de Ti, a las 30 h de reacción. Para comparación se muestran los valores de los correspondientes materiales Ti(III)APO-5 con contenido de Ti similar.

Catalizador	Conversión total <sup>a</sup> / %	Ruta de reacción <sup>b</sup>		$S_{\text{Alf}}^c$	TON <sup>d</sup>
		Epoxidación / %	Alfílica / %		
Ti(III)2-21h-11-c	28	4	24	85	203
Ti(III)2d-0,8M-18h-c	8	1	7	87	51
Ti(III)4-21h-41-c	27	3	24	89	79
Ti(III)4d-0,8M-18h-c	18	3	15	83	40

<sup>a</sup> Conversión calculada a partir de la suma total de los productos resultantes.

<sup>b</sup> Suma de los rendimientos de los productos obtenidos a través de cada ruta de reacción.

<sup>c</sup> Selectividad a los productos obtenidos en la ruta de reacción de oxidación alfílica.

<sup>d</sup> TON calculado como moles de ciclohexeno convertidos / moles de Ti.

En un principio, cabría esperar que la actividad catalítica de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 fuera inferior que la de los materiales Ti(III)APO-5. El menor tamaño de poro de dichas estructuras [11] debería implicar un mayor impedimento estérico para la difusión de las moléculas de ciclohexeno a lo largo de los canales, como ocurre al comparar la actividad de la zeolita TS-1 con la de otros materiales con poros de mayor tamaño [32, 33]. Además, como cabría esperar el área específica de los materiales con estructuras  $\text{AlPO}_5$  y  $\text{AlPO}_4$  es considerablemente menor, de acuerdo con los valores recogidos en la Tabla 8.5. En cambio, los resultados experimentales muestran que el efecto esperado no parece tener lugar en los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 estudiados. La única referencia encontrada en bibliografía donde se compara la actividad catalítica de materiales convencionales Ti(IV)APO-5 y Ti(IV)APO-11 en la oxidación de olefinas, presenta resultados que en cierto modo apoyan las evidencias observadas en los materiales Ti(III)APO [29]. Los resultados descritos indican que no hay una diferencia significativa en la actividad de estos dos catalizadores, con un contenido de titanio similar, y particularmente en la conversión de ciclohexeno. Por el contrario, sí se observa una disminución de la conversión en el material con estructura  $\text{AlPO}_5$  (ATS), formado por canales de 12 miembros, al igual que la fase AFI, pero con forma elíptica con dimensiones de 6,5 x 7,5 Å, ambas superiores a las dimensiones de los canales de la estructura AEL (4,0 x

6,5 Å), siendo además el área específica del primero superior a las de los otros dos [29]. Por tanto, esto sugiere que no sólo las propiedades texturales, el tamaño de los poros y, consecuentemente, el impedimento estérico que ofrecen a la difusión de las moléculas de reactivos, ejerce efecto sobre la actividad catalítica de estos materiales de tipo  $\text{AlPO}_4$ . Probablemente, la configuración concreta que los centros de titanio adquieren en cada una de las estructuras, es decir, su actividad intrínseca, también juega un papel relevante en la actividad de los catalizadores. Ese es el caso, por ejemplo de las zeolitas TS-1 y Ti-beta, donde se observa que la actividad catalítica de la primera en la oxidación de olefinas poco voluminosas es siempre superior, cuando se minimizan los problemas de difusión en cualquiera de las dos estructuras [32, 34]. Esto sugiere que la configuración que adoptan los centros de titanio en la estructura de la zeolita TS-1, de poro medio, como AEL o AFO, hace que sean intrínsecamente más activos que en la zeolita Ti-beta, de poro grande, como AFI.

Por tanto, los resultados de actividad catalítica de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41, en comparación con los Ti(III)APO-5, parecen indicar que se llega a una situación de compromiso entre los dos factores que pueden influir en la actividad de estas estructuras. Por un lado, debido al factor estérico, es previsible que el balance en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y ciclohexeno en el interior de los canales de APO-11 y APO-41 varíe respecto al establecido en los materiales con estructura APO-5, disminuyendo la concentración de olefina. Sin embargo, por otro lado, es probable que la actividad intrínseca de los centros de titanio difiera como consecuencia de la propia estructura en la que se encuentran.

**Tabla 8.8.** Selectividad a los diferentes productos obtenidos sobre los catalizadores Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41, obtenidos con diferente contenido de Ti, después de 30 h de reacción. Se muestran también los valores de los correspondientes materiales Ti(III)APO-5 con contenido de Ti similar, para comparación.

Catalizador	Selectividad <sup>a</sup> / %					
	Epox	Chol	Diol	Enol	Enona	Chhp
Ti(III)2-21h-11-c	10	1	2	4	8	75
Ti(III)2d-0,8M-18h-c	11	-	-	2	3	84
Ti(III)4-21h-41-c	9	4	1	4	7	75
Ti(III)4d-0,8M-18h-c	11	4	-	6	11	68

<sup>a</sup> Epox, epóxido de ciclohexeno; Chol, ciclohexanol; Diol, 1,2-ciclohexanodiol; Enol, 2-ciclohexen-1-ol; Enona, 2-ciclohexen-1-ona; Chhp, hidroperóxido de 2-ciclohexeno.

En cuanto a la selectividad a los distintos productos de reacción, los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores estudiados en este capítulo se recogen en la Tabla 8.8. Más arriba se comentó que, al igual que los materiales Ti(III)APO-5, los catalizadores Ti(III)2-21h-11-c y Ti(III)4-21h-41-c, con estructuras AIPO-11 y AIPO-41, respectivamente, también dirigen la reacción con una selectividad superior al 80 % hacia la formación de los productos de oxidación alílica. A la vista de los datos en la Tabla 8.8, el producto hidroperóxido de 2-ciclohexeno se obtiene con mayor selectividad en todos los casos, lo que sugiere que la naturaleza química de los centros activos tiene que ser similar en los diferentes catalizadores.

En resumen, los resultados descritos a lo largo de este capítulo demuestran, por un lado, que la metodología propuesta para la introducción de Ti(III) en la red  $\text{AlPO}_4$  por sustitución isomórfica no es sólo aplicable a la estructura AIPO-5, sino también a otras como AIPO-11 o AIPO-41. Por otro lado, el procedimiento desarrollado con los materiales Ti(III)APO-5 para llevar a cabo la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  bajo condiciones anhidras es extensible también a los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 preparados, siendo éstos catalizadores activos y selectivos.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1351-1358.
- [2] M. Hartman, L. Kevan, Transition metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: location, interaction with adsorbates and catalytic properties, *Chem. Rev.* 99 (1999) 635-663.
- [3] B.M.T. Lok, B.K. Marcus, E.M. Flanigen, Titanium-containing molecular sieves, U.S. Patent 4,500,651 (1985).
- [4] D.B. Akolekar, R. Ryoo, Titanium incorporated ATS and AFI type aluminophosphate molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 4617-4621.
- [5] X. Jiao, D. Chen, W. Pang, Y. Yue, Solvothermal synthesis and characterization of TiAPO-41, *Mater. Lett.* 51 (2001) 236-239.
- [6] Y.M. Liu, H.Y. Zhang, H.J. Zhang, H.H. Wu, P. Wu, M.Y. He, A simple approach for synthesis of TAPO-11 molecular sieve with controllable space group, *Chin. Chem. Lett.* 17 (2006) 1409-1412.

- [7] N. Novak Tusar, N. Zabukovec Logar, I. Arcon, F. Thibault-Starzyk, V. Kaucic, Isomorphous substitution of framework atoms by titanium in VPI-5 aluminophosphate molecular sieve, *Croat. Chem. Acta* 74 (2001) 837-849.
- [8] N. Venkatathri, V.N. Shetty, Synthesis and characterization of TAPO-31 molecular sieves using tripropylamine template, *Catal. Commun.* 7 (2006) 1015-1021.
- [9] M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, A comparative study of titanium-containing aluminophosphate molecular sieves TAPO-5, TAPO-11 and TAPO-36, en: S.K.I. Hakze Chon, U. Young Sun (Eds.), Progress in Zeolite and Microporous Materials, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, Vol. 105, pp. 1013-1020.
- [10] N. Jappar, Y. Tanaka, S. Nakata, T. Tatsumi, Synthesis and characterization of a new titanium silicoaluminophosphate: TAPSO-37, *Microporous Mesoporous Mater.* 23 (1998) 169-178.
- [11] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [12] B. Notari, Synthesis and catalytic properties of titanium containing zeolites, en: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), Innovation in zeolite materials science, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1988, Vol. 37, pp. 413-425.
- [13] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, M. Chiesa, G. Berlier, S. Van Doorslaer, Elucidating the nature and reactivity of Ti ions incorporated in the framework of  $\text{AlPO}_5$  molecular sieves. New evidence from  $^{31}\text{P}$  HYSCORE spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7340-7343.
- [14] S. Maurelli, M. Vishnuvarthan, G. Berlier, M. Chiesa,  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}_2$  interaction with tetrahedral  $\text{Ti}^{3+}$  ions isomorphously substituted in the framework of  $\text{TiAlPO}_5$ . A combined pulse EPR, pulse ENDOR, UV-Vis and FT-IR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 987-995.
- [15] S. Maurelli, M. Chiesa, E. Giamello, R.M. Leithall, R. Raja, A HYSCORE investigation of bimetallic titanium-vanadium microporous catalysts: elucidating the nature of the active sites, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8700-8702.
- [16] H.W. Clark, W.J. Rievert, M.M. Olken, Synthesis and characterization of  $\text{AlPO}_4$  in a mixed solvent system, *Microporous Mater.* 6 (1996) 115-124.
- [17] C.S. Blackwell, R.L. Patton, Solid-state NMR of silicoaluminophosphate molecular sieves and aluminophosphate materials, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3965-3970.
- [18] D.B. Akolekar, R.F. Howe, NMR investigation of substituted aluminophosphate AEL, ATS, ATN, AFS, AFY and GIS molecular sieves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 3263-3268.
- [19] A.M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan, Synthesis, characterization, and adsorbate interactions of  $\text{CoAPO}_4$  and  $\text{CoAPSO}_4$  molecular sieves, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6819-6826.
- [20] A.M. Prakash, S.V.V. Chilukuri, R.P. Bagwe, S. Ashtekar, D.K. Chakrabarty, Silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-11, SAPO-31 and SAPO-41: synthesis, characterization and alkylation of toluene with methanol, *Microporous Mater.* 6 (1996) 89-97.



- [21] S. Caldarelli, A. Meden, A. Tuel, Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Microporous Aluminophosphate  $\text{AlPO}_4$ -41, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5477-5487.
- [22] H.X. Li, M.E. Davis, Further studies on aluminophosphate molecular sieves. Part 2. VPI-5 and related aluminophosphate materials, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 957-964.
- [23] Y. Wu, B.F. Chmelka, A. Pines, M.E. Davis, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, High-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy of the aluminophosphate molecular sieve VPI-5, *Nature* 346 (1990) 550-552.
- [24] D. Akporiaye, M. Stöcker, Solid-state n.m.r. and XRD study of the thermal stability of VPI-5: Assignment of  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS n.m.r. spectra, *Zeolites* 12 (1992) 351-359.
- [25] B. Xu, L. Qian, X. Liu, C. Song, Z. Yan, Synthesis and characterization of magnesium substituted aluminophosphate molecular sieves with AEL structure, *J. Nat. Gas Chem.* 13 (2004) 231-237.
- [26] B.Y. Kim, J.-S. Yo, C.W. Lee, Paramagnetic cupric ions ion-exchanged into TAPO-5 and TAPO-11 molecular sieves, *Bull. Korean Chem. Soc.* 21 (2000) 251-258.
- [27] A.K. Sinha, S. Seelan, Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media, *Appl. Catal., A* 270 (2004) 245-252.
- [28] T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Agúndez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente, Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties, *J. Catal.* 242 (2006) 153-161.
- [29] M.H. Zahedi-Niaki, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-36, *J. Catal.* 177 (1998) 231-239.
- [30] Y. Hasegawa, A. Ayame, Investigation of oxidation states of titanium in titanium silicalite-1 by X-ray photoelectron spectroscopy, *Catal. Today* 71 (2001) 177-187.
- [31] M.H. Zahedi-Niaki, F. Beland, L. Bonnevot, S. Kaliaguine, XANES and XPS studies of titanium aluminophosphate molecular sieves, en: R. Aiello, G. Giordano, F. Testa (Eds.), *Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium - Proceedings of the 2nd International FEZA Conference, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, 2002, Vol. 142, pp. 125-133.*
- [32] A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, Oxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide and tert-Butyl Hydroperoxide on Ti-Beta Catalyst, *J. Catal.* 152 (1995) 18-24.
- [33] K. Lin, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, P.P. Pescarmona, Titanosilicate Beads with Hierarchical Porosity: Synthesis and Application as Epoxidation Catalysts, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13509-13518.
- [34] J.C. van der Waal, M.S. Rigutto, H. van Bekkum, Zeolite titanium beta as a selective catalyst in the epoxidation of bulky alkenes, *Appl. Catal., A* 167 (1998) 331-342.



## CONCLUSIONES

Como consecuencia del trabajo realizado a lo largo de esta tesis doctoral basado en la síntesis, caracterización y estudios de actividad catalítica en la reacción de oxidación de ciclohexeno de los materiales TAPO sintetizados mediante la incorporación de Ti(III) en la red  $\text{AlPO}_4$  por sustitución isomórfica, denominados Ti(III)APO, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Probablemente la aportación más relevante de esta tesis ha sido extender los potenciales iones dopantes de los materiales microporosos cristalinos aluminofosfatos a heteroátomos en estados de oxidación que no son estables bajo condiciones ambientales e hidrotérmicas, por lo que hasta ahora habían sido descartado o escasamente estudiados. Su incorporación podría requerir, como en el caso del Ti(III), el uso de una atmósfera controlada para mantener ese estado de oxidación antes de la cristalización del  $\text{AlPO}_4$  como única innovación experimental respecto a las condiciones convencionales de preparación de los materiales MeAPO.
- Se han podido preparar materiales con estructura cristalina AIPO-5, de tamaño de poro grande, empleando diferentes fuentes de Ti(III), diferentes contenidos de este heteroátomo y dos agentes directores de estructura, N-metildiciclohexilamina (MCHA) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH).
- Mediante el procedimiento de síntesis desarrollado, también se han podido obtener materiales con otras estructuras como AIPO-11 y AIPO-41, de tamaño de poro medio, utilizando dipropilamina (DPA) como agente director de estructura en ambos casos.
- La caracterización de estos materiales mediante diferentes técnicas físico-químicas confirma la presencia de Ti(III) en las muestras tras su cristalización por tratamiento hidrotérmico, cuya oxidación puede evitarse o minimizarse llevando a cabo el proceso de síntesis bajo atmósfera de nitrógeno. Por otro lado, pone de manifiesto que la introducción de este heteroátomo provoca alteraciones en los materiales Ti(III)APO no observadas en los materiales convencionales Ti(IV)APO, que afecta a una porción considerable de la red.
- En base a los resultados de espectroscopía de UV-visible por reflectancia difusa, resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  y de los análisis termogravimétricos, se han propuesto los mecanismo de incorporación de Ti(III) en la red  $\text{AlPO}_4$ . La introducción de Ti(III) favorece la formación de

entornos  $\text{Ti(OP)}_4$ , como consecuencia de su incorporación en sitios de  $\text{Al(III)}$  para mantener la neutralidad de la red. Sin embargo, cuando el material  $\text{Ti(III)APO}$  se expone a la atmósfera ambiente se produce la oxidación de  $\text{Ti(III)}$  a  $\text{Ti(IV)}$ , provocando una descompensación de cargas. Esto implica un reordenamiento o ruptura de los enlaces en el entorno  $\text{Ti(OP)}_4$ , que da lugar probablemente a especies  $\text{Ti-OH}$  y  $\text{P-OH}$ . Adicionalmente, y especialmente a contenidos altos de titanio, se pueden formar especies  $\text{Ti(III)-O-Ti(IV)}$  por oxidación parcial de una fracción de los átomos de titanio durante el proceso de síntesis.

- La presencia de agua en el medio de reacción juega un papel muy importante sobre la actividad catalítica de los materiales  $\text{Ti(III)APO}$ , basados en redes  $\text{AlPO}_4$  y, por tanto, altamente hidrofílicos, en la reacción de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno en fase líquida, utilizando acetonitrilo como disolvente. La conversión de ciclohexeno con los materiales  $\text{Ti(III)APO}$  aumenta al disminuir la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comercial al 30 % p/p en disolución acuosa, como consecuencia de que a su vez disminuye la concentración de agua. Este aumento también se ha observado al emplear hidroperóxido de tertbutilo como oxidante, que se suministra libre de agua, pero su uso es menos recomendable desde un punto de vista industrial y medioambiental.
- Se ha desarrollado un método para la extracción del agua que acompaña al oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  comercial, llegando a eliminar aproximadamente un 90 % de agua de una mezcla acetonitrilo- $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para ello se ha empleado un sistema Soxhlet con tamiz molecular 3A como adsorbente muy selectivo al agua. La disolución del oxidante en acetonitrilo evita la descomposición del hidroperóxido a altas concentraciones. Asimismo, se ha desarrollado una metodología analítica para la cuantificación reproducible del agua y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.
- Los resultados de los ensayos catalíticos muestran una mayor actividad por centro de titanio de los materiales  $\text{Ti(III)APO-5}$  en comparación con los convencionales  $\text{Ti(IV)APO-5}$ . Además, los primeros pueden llegar a alcanzar, bajo condiciones anhidras de reacción, valores de conversión similares a los de la zeolita Ti-beta.
- Los materiales  $\text{TAPO-5}$  estudiados dirigen la reacción selectivamente hacia la formación de los productos de oxidación alífica, a diferencia de las Ti-zeolitas que preferentemente dan lugar a la epoxidación del doble enlace. El producto

hidroperóxido de 2-ciclohexeno es el obtenido con mayor selectividad, en todos los casos.

- La actividad por centro de titanio aumenta al disminuir el contenido de titanio en el material, lo que guarda relación con el mayor número de centros de titanio aislados ocupando posiciones de aluminio y una menor proporción de especies Ti–O–Ti.
- Las síntesis en presencia de urea como agente complejante de Ti(III), utilizada para contribuir a la estabilización de ese estado de oxidación, dan lugar a la cristalización de la estructura AlPO-15 en lugar de la fase deseada AlPO-5 bajo las condiciones de síntesis empleadas y con concentraciones de urea que garanticen la formación de un complejo en el gel de síntesis.
- La adición de HCl para disminuir el pH del gel y favorecer también la estabilización del estado de oxidación 3+ no tiene un efecto notable. Sin embargo, el valor de pH del gel de síntesis influye en la velocidad de cristalización de la estructura AlPO-5. Se obtienen materiales más cristalinos tras un mismo tiempo de cristalización cuando el pH es más ácido, lo que a su vez influye en sus propiedades texturales. Consecuentemente, los estudios de actividad catalítica muestran que el material Ti(III)APO-5 preparado a un valor de pH del gel más bajo presenta una mayor conversión de ciclohexeno que su homólogo obtenido sin adición de HCl.
- Se han preparado materiales Ti(III)APSO-5 por co-incorporación de Ti(III) y Si(IV) en la red AlPO<sub>4</sub>, mediante sustitución isomórfica, con diferentes contenidos de éste último. Los geles de síntesis se prepararon tanto en medio acuoso como en un medio bifásico, mediante el empleo de hexanol como disolvente orgánico y bromuro de hexadeciltrimetilamonio como surfactante. Las distintas técnicas de caracterización confirman la presencia de silicio en la estructura y ponen de manifiesto su influencia sobre el entorno de coordinación de los átomos de titanio. Los análisis mediante espectroscopía de UV-visible y resonancia magnética nuclear sugieren la formación de enlaces Ti–O–Si, pero los resultados de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X permiten descartar la formación del entorno Ti(OSi)<sub>4</sub>. La actividad catalítica por centro de titanio de los materiales preparados tanto en medio acuoso como en medio bifásico es mayor que la del material Ti(III)APO-5 con contenido de titanio similar y en ausencia de silicio. La posible hidrofobicidad introducida en la red por la formación de islas de silicio, así como la influencia de este

heteroátomo en la incorporación de Ti(III) pueden contribuir a la mejora observada en la comportamiento catalítico.

- El contenido de Ti(III) en la síntesis de los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 tiene cierto efecto director de estructura, puesto que a contenidos bajos los materiales cristalizan con estructura AlPO-11, mientras que a contenidos más altos la cristalización de AlPO-41 está favorecida. Los centros de titanio resultantes, especialmente en Ti(III)APO-11, tienen una actividad intrínseca mayor que en los materiales homólogos con estructura AlPO-5. La mayor selectividad hacia los productos de oxidación alólica también con los materiales Ti(III)APO-11 y Ti(III)APO-41 indica una naturaleza química de los centros activos similar en las tres estructuras.

## CONCLUSIONS

As a consequence of the work realized in this thesis focused on the synthesis, characterization and catalytic activity studies in the oxidation reaction of cyclohexene over TAPO materials synthesized by means of Ti(III) incorporation in the  $\text{AlPO}_4$  framework by isomorphic substitution, called as Ti(III)APO, the following conclusions can be highlighted:

- Probably, the most important contribution of this thesis has been the extension of the potential dopand ions of microporous crystalline materials to heteroatoms in unstable oxidation states under ambient and hydrothermal conditions, the reason why they have been discarded or scarcely studied up to now. Their incorporation could require, as in the case of Ti(III), the use of a controlled atmosphere to keep that oxidation state before the  $\text{AlPO}_4$  crystallization as the only experimental innovation regarding the conventional conditions for preparing the MeAPO materials.
- Crystalline materials with the large-pore AlPO-5 structure, whose pores are of large size, could be prepared using different Ti(III) sources, different titanium contents and two structure directing agents, N-methyldicyclohexylamine (MCHA) and tetraethylammonium hydroxide (TEAOH).
- The synthesis experimental procedure developed allowed also the preparation of crystalline materials with other medium-pore  $\text{AlPO}_4$  structures as AlPO-11 and AlPO-41, using dipropylamine (DPA) as the structure directing agent in both cases.
- The characterization of the materials by several physicochemical techniques confirms the presence of Ti(III) in the as-made samples after its crystallization by hydrothermal treatment. The oxidation of Ti(III) can be prevented or at least minimized during the synthesis process by working under nitrogen atmosphere. On the other hand, the characterization results evidence that Ti(III) incorporation causes structural and chemical changes in the Ti(III)APO materials not observed in the conventional Ti(IV)APO-5 ones, and those changes affect to a considerable part of the network.
- Based on the diffuse reflectance UV-visible and  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance spectroscopic results, as well as the thermogravimetric analysis, the incorporation mechanisms of Ti(III) in the  $\text{AlPO}_4$  framework have been proposed. The use of Ti(III) favors the formation of  $\text{Ti(OP)}_4$  environments, as

a consequence of its incorporation at Al(III) sites to keep the charge balance in the framework. However, when the Ti(III)APO materials are exposed to ambient atmosphere the oxidation of Ti(III) to Ti(IV) takes place leading to a charge imbalance. Due to the instability of this situation, it implies some reordering or bond breaking in the  $\text{Ti(OP)}_4$  environment, giving rise probably to Ti–OH and P–OH species. In addition, and specially at high titanium content, the partial oxidation of a small fraction of those titanium atoms during the synthesis process can lead to the formation of pairs Ti(III)–O–Ti(IV).

- The presence of water in the reaction medium plays an important role over the catalytic activity of the high hydrophilic  $\text{AlPO}_4$ -based Ti(III)APO materials in the reaction of cyclohexene with hydrogen peroxide in acetonitrile. The conversion of cyclohexene over these materials increases when commercial  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 wt. % concentration diminishes and, consequently, water concentration diminishes too. That increase of the conversion rate has been also observed when the oxidant is tertbutyl hydroperoxide, which is provided free of water, but its use is less recommendable from an industrial and environmental point of view.
- An experimental method for the extraction of water that accompanies the commercial oxidant  $\text{H}_2\text{O}_2$  has been designed. It allows up to 90 % of water removal from an acetonitrile- $\text{H}_2\text{O}_2$  mixture, by the use of a Soxhlet system with molecular sieve 3A as adsorbent very selective to water. The solution of the oxidant in acetonitrile prevents the hydroperoxide decomposition at high concentration. Likewise, an analytical method for the reproducible quantification of water and  $\text{H}_2\text{O}_2$  has been developed by means of Fourier transform infrared spectroscopy.
- Catalytic results show higher activity per titanium center in the Ti(III)APO-5 materials than in the conventional Ti(IV)APO-5 ones. Furthermore, the first ones can reach, under anhydrous reaction conditions, conversion rates similar to those of Ti-beta zeolite.
- TAPO-5 materials studied in this work lead the reaction selectively to the products from the allylic oxidation, unlike the Ti-zeolites that run the reaction through the epoxidation of the double bond. The product 2-cyclohexenyl hydroperoxide has the higher selectivity.



- The activity per titanium center exponentially increases when titanium content diminishes in the materials, according to the higher number of isolated titanium centers at aluminum sites and a lower proportion of Ti–O–Ti species.
- The use of urea as complexing agent of Ti(III) to enhance the stability of such oxidation state, give rise to the crystallization of the AlPO-15 structure instead of the desired AlPO-5, under the synthesis conditions used and with urea concentration to guarantee the generation of the complex in the synthesis gel.
- The addition of HCl to acidify the gel pH and favor the stability of the oxidation state 3+ does not have a notably effect. Nevertheless, more acid gel pH speeds up the crystallization of the AlPO-5 structure and materials with higher crystallinity can be obtained after the same time of crystallization, what have an effect on their textural properties. Consequently, the catalytic activity studies show that the material Ti(III)APO-5 prepared at lower gel pH have higher conversion of cyclohexene than its homologous synthesized in the absence of HCl.
- Ti(III)APSO-5 materials have been obtained by co-incorporation of Ti(III) and Si(IV) in the  $\text{AlPO}_4$  network by isomorphic substitution, with different contents of the latter. The synthesis gels were prepared in aqueous medium as well as in biphasic medium, by the addition of hexanol as organic solvent and hexadecyltrimethylammonium bromide as surfactant. The characterization results certify the presence of silicon in the structure and evidence its influence on the titanium coordination environment. The diffuse reflectance UV-visible and nuclear magnetic resonance spectroscopic analysis suggest the formation of some Ti–O–Si bonds, but  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  environments can be discarded by X-ray photoelectron spectroscopy. The catalytic activity per titanium center of the materials synthesized both in aqueous and in biphasic medium is higher than that of the Ti(III)APO-5 prepared in the absence of silicon and with similar titanium content. The possible hydrophobicity in the network provided by the formation of silicon islands together with the influence of this heteroatom on the Ti(III) incorporation can contribute to the enhancement of the catalytic behavior.
- The titanium content in the synthesis of Ti(III)APO-11 and Ti(III)APO-41 materials have certain structure directing effect, since at low titanium content the material crystallize with AlPO-11 structure, while higher titanium contents favor the crystallization of AlPO-41. The resultant titanium centers, especially

those in Ti(III)APO-11, have higher intrinsic activity than in the homologous materials with AlPO-5 structure. The selective formation of the products corresponding to the allylic oxidation route also over the Ti(III)APO-11 and Ti(III)APO-41 materials points out to similar chemical nature of the titanium centers into the three structures.

***ANEXO: PUBLICACIONES DERIVADAS DE  
ESTA TESIS DOCTORAL***



Los resultados presentados en esta tesis han dado lugar a 1 patente y 6 publicaciones en revistas científicas, detalladas a continuación:

### **Patente**

Inventores: **Almudena Alfayate**, Manuel Sánchez Sánchez, Joaquín Pérez Pariente.

Título: Aluminofosfatos microporosos cristalinos que comprenden Ti, procedimiento de obtención y su uso como catalizador.

Número de Patente: P201130991 (2011)

Extensión a PCT: PCT/ES2012/070436 - WO/2012/172144. (2012)

Entidad: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

### **Publicaciones científicas**

- 1) Autores: **A. Alfayate**, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, B. Bernardo, M. Sánchez-Sánchez, J. Pérez-Pariente.

Título: Enhanced catalytic activity of TAPO-5 in the oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide under anhydrous conditions.

Revista: Catalysis Today 213 (2013) 211-218.

- 2) Autores: C. Novara, **A Alfayate**, G. Berlier, S. Maurelli, M. Chiesa.

Título: The interaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with TiAlPO-5 molecular sieves: Probing the catalytic potential of framework substituted Ti ions.

Revista: Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 11099-11105.

- 3) Autores: **A. Alfayate**, M. Sánchez-Sánchez, J. Pérez-Pariente.

Título: Incorporation of Ti(III) into the AlPO<sub>4</sub>-5 framework by direct synthesis.

Revista: Microporous and Mesoporous Materials 190 (2014) 334-345.

- 4) Autores: **A. Alfayate**, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, M. Sánchez-Sánchez, J. Pérez-Pariente.

Título: Ti(III)APO-5 materials as selective catalysts for the allylic oxidation of cyclohexene: Effect of Ti source and Ti content.

Revista: Catalysis Today 227 (2014) 57-64.

- 5) Autores: **A. Alfayate**, R. Sepúlveda, M. Sánchez-Sánchez, J. Pérez-Pariente.  
Título: Influence of Si incorporation into the novel Ti(III)APO-5 catalysts on the oxidation of cyclohexene in liquid phase.  
Revista: Topics in Catalysis, DOI 10.1007/s11244-015-0422-9 (2015).
- 6) Autores: A. Mayoral, M. Sánchez-Sánchez, **A. Alfayate**, J. Pérez-Pariente, I. Díaz.  
Título: Atomic observations of microporous materials highly unstable under the electron beam: the cases of Ti-doped AlPO<sub>4</sub>-5 and Zn-MOF-74.  
Revista: ChemCatChem, DOI: 10.1002/cctc.201500617 (2015).

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 393 898**

(21) Número de solicitud: 201130991

(51) Int. Cl.:

C01B 37/06 (2006.01)

B01J 29/84 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCION

B1

(22) Fecha de presentación:

14.06.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

28.12.2012

Fecha de la concesión:

24.10.2013

(45) Fecha de publicación de la concesión:

06.11.2013

(73) Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC)  
Serrano 117  
28006 Madrid (Madrid) ES

(72) Inventor/es:

ALFAYATE LANZA, Almudena;  
SÁNCHEZ SÁNCHEZ, Manuel y  
PÉREZ PARIENTE, Joaquín

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: ALUMINOFOSFATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS QUE COMPRENDEN TI,  
PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO COMO CATALIZADOR

(57) Resumen:

Esta patente reivindica materiales aluminofosfatos microporosos cristalinos que comprenden Ti (TAPOs) partiendo de geles que contienen Ti en estado de oxidación inferior a (IV), así como el procedimiento de obtención de estos materiales. Los materiales pueden comprender dos tipos de centros dependiendo de la atmósfera a la que se expongan tras su preparación. Si se mantienen en ausencia de oxígeno, se obtendrán materiales aluminofosfatos que comprenden Ti(III) (Ti(III)APOs) con propiedades redox por explotar en catálisis (por ejemplo, producción de plásticos). Se trata de los primeros materiales TAPOs que no contienen centros ácidos de naturaleza Brönsted coexistiendo con los centros redox. Si se exponen a oxígeno molecular, se obtienen materiales TAPOs que comprenden Ti(IV) (Ti(IV)APOs), pero con un entorno diferente al de los TAPOs conocidos: en lugar de entornos  $Ti(OAl)_4$  o  $Ti(OAl)_{4-n}(OTi)_n$  (con  $0 < n \leq 4$ ), sus entornos son exclusivamente  $Ti(OP)_4$ , presentando así un comportamiento catalítico propio en reacciones ácidas y de oxidación.

ES 2 393 898 B1

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2012/172144 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
20 de diciembre de 2012 (20.12.2012) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
**C01B 37/06** (2006.01) **B01J 29/84** (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2012/070436

(22) Fecha de presentación internacional:  
13 de junio de 2012 (13.06.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P 201130991 14 de junio de 2011 (14.06.2011) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):  
**ALFAYATE LANZA, Almudena** [ES/ES]; Instituto de Catalis y Petroleoquímica, Csic. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **SÁNCHEZ SÁNCHEZ, Manuel** [ES/ES]; Instituto de Catalis y Petroleoquímica, Csic. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **PÉREZ PARIENTE, Joaquín** [ES/ES]; Instituto de Catalis y Petroleoquímica, Csic. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):  
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: MICROPOROUS CRYSTALLINE ALUMINOPHOSPHATES COMPRISING TI, METHOD FOR PRODUCING SAME AND USE THEREOF AS A CATALYST

(54) Título : ALUMINOFOSFATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS QUE COMPREDEN TI, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO COMO CATALIZADOR

(57) Abstract: The invention relates to novel microporous crystalline aluminophosphate materials comprising Ti (TAPOs) based on gels containing Ti in a state of oxidation lower than (IV), preferably Ti(III). The invention also relates to the method for producing said materials. The resulting TAPO materials can comprise two types of cores, both non-described in aluminium phosphates, depending on the atmosphere to which they are exposed following the production thereof. In this way, if they are kept in the absence of oxygen, aluminophosphates will be produced, comprising Ti(III) (Ti(III) APOs) with redox properties for exploiting in catalysis, for example, in the production of plastics. The invention further relates to the first TAPO materials that do not contain Brönsted acid cores coexisting with the redox cores. On the other hand, if they are exposed to molecular oxygen, TAPO materials comprising Ti(IV) (Ti(IV) APOs) are produced, but with an environment different from that of the known TAPOs in that, instead of  $\text{Ti}(\text{OA}1)_4$  or  $\text{Ti}(\text{OA}1)_{4-n}(\text{OTi})_n$  (con  $0 < n \leq 4$ ) environments, the environments thereof are exclusively  $\text{Ti}(\text{OP})_4$ , and therefore with a specific catalytic behaviour in acid and oxidation reactions.

(57) Resumen: En esta patente se reivindica nuevos materiales aluminofosfatos microporosos cristalinos que comprenden Ti (TAPOs) partiendo de geles que contienen Ti en estado de oxidación inferior a (IV), preferentemente Ti(III). Asimismo, se reivindica el procedimiento de obtención de estos materiales. Los materiales TAPOs resultantes pueden comprender dos tipos de centros, ambos no descritos en aluminofosfatos, dependiendo de la atmósfera a la que se expongan tras su preparación. Así, si se mantienen en ausencia de oxígeno, se obtendrán materiales aluminofosfatos que comprenden Ti(III) (Ti(III) APOs) con propiedades redox por explotar en catálisis, por ejemplo, en la producción de plásticos. Además, se trata de los primeros materiales TAPOs que no contienen centros ácidos de naturaleza Brönsted coexistiendo con los centros redox. Por el contrario, si se exponen a oxígeno molecular, se obtienen materiales TAPOs que comprenden Ti(IV) (Ti(IV) APOs), pero con un entorno diferente al de los TAPOs conocidos: en lugar de entornos  $\text{Ti}(\text{OA}1)_4$  o  $\text{Ti}(\text{OA}1)_{4-n}(\text{OTi})_n$  (con  $0 < n \leq 4$ ), sus entornos son exclusivamente  $\text{Ti}(\text{OP})_4$ , y por tanto con un comportamiento catalítico propio en reacciones ácidas y de oxidación.

WO 2012/172144 A1